I. Die Verbrennung von Schwefelkohlenstoff mit Sauerstoff
II. Untersuchungen über Explosionsgrenzen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der Philosophischen Fakultät

der Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin

von

Harold Warris Thompson

aus Wombwell, Yorks, England

Tag der Promotion: 25 JUL 1932

Tag der Prüfung: 24 Juli 30.

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.
Leipzig 1932

396

I. Die Verbrennung von Schwefelkohlenstoff mit Sauerstoff
II. Untersuchungen über Explosionsgrenzen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der Philosophischen Fakultät

der Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin

von

Harold Warris Thompson

aus Wombwell, Yorks, England

Tag der Promotion:

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.
Leipzig 1932

Referenten: Prof. Dr. Haber
Prof. Dr. Bodenstein

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Diese Arbeit erschien in der „Zeitschrift für physikalische Chemie", Abteilung B
Band 10, Seite 273 – 295 und Band 18, Seite 219 – 240. 1932.

Die Bedingungen der Explosion von Gemischen aus Schwefelkohlenstoff und Sauerstoff in dem Volumenverhältnis 1:3 werden untersucht. Während Schwefelkohlenstoffdampf mit Sauerstoff unterhalb 140° C in Gefässen aus Glas oder Quarz nur sehr langsam reagiert, zündet ein solches Gemisch einige Grade oberhalb dieser Temperatur, wenn der Druck zwischen zwei Grenzen liegt. Das Druckgebiet in dem die Explosion erfolgt erweitert sich mit steigender Temperatur. Der offenbar durch Reaktionsketten entstehende Prozess ist analog der Zündung von Wasserstoffknallgas bei niedrigen Drucken; wie in dem Fall des Knallgases, so geht auch hier die Explosion von der Wand aus.

Die nachfolgende Untersuchung beschäftigt sich mit der Einleitung der Explosion eines Gemisches aus 1 Raumteil gasförmigen Schwefelkohlenstoffs und 3 Raumteilen Sauerstoff.

Die Zündung des Schwefelkohlenstoffs mit Sauerstoff oder Luft hat den Gegenstand vieler Untersuchungen gebildet. In älterer Zeit haben Frankland[1]), Boettger[2]), Baker[3]), Pedler[4]) und Turpin[5]) darüber Angaben gemacht. Diese Periode der Bearbeitung schliesst mit einer Untersuchung von Dixon[6]) ab, der sorgfältig das Verhalten von Schwefelkohlenstoffdämpfen im Gemisch mit Luft an der Aussenseite eines mit heissem Öl gefüllten Glasgefässes beobachtet hat. In neuerer Zeit ist dann der Gegenstand von Sagulin[7]), von Prettre und Laffitte[8]), und von Dixon[9]) selbst wieder aufgenommen worden, ohne dass in den älteren wie in den neueren Arbeiten der Punkt aufgefunden und klargestellt worden wäre, der in der folgenden Untersuchung behandelt wird.

[1]) Frankland, Chem. N. **6**, 3. 1862. [2]) Böttger, siehe 6. [3]) Baker, Phil. Trans. **179**, 582. 1888. Trans. Chem. Soc. **1894**. [4]) Pedler, Trans. Chem. Soc. **57**, 625. 1890. [5]) Turpin, Brit. Assoc. Rep. **1890**, 776. [6]) Dixon und Russell, Trans. Chem. Soc. **1899**, 600. [7]) Sagulin, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 275. 1928. [8]) Prettre und Laffitte, C. r. **190**, 796. 1930. [9]) Dixon, Trans. Chem. Soc. **1909**, 514. **1924**, 1869. Siehe auch Bone und Townsend, Flame and Combustion in Gases, Chapt. 33. Longmans Green Co. Ltd.

Es ist beim Wasserstoffknallgas ($2H_2 + O_2$) durch Thompson und Hinshelwood[1]), und beim Kohlenoxydknallgas ($2CO + O_2$) von Kopp, Kowalsky, Sagulin und Semenoff[2]) in Gefässen von Quarz und Porzellan die Erscheinung festgestellt worden, dass unterhalb der Temperatur, bei welcher die Explosion ohne besondere Zündmittel bei atmosphärischem Druck erfolgt, ein Temperaturbereich besteht, in dem innerhalb gewisser Druckgrenzen Explosion eintritt. So können wir z. B. reines Knallgas zu spontaner Explosion veranlassen, wenn wir bei etwa 550° C den Druck von tieferen Werten wachsen lassen bis ungefähr 10 mm Quecksilber oder von höheren Werten bis 99 mm Quecksilber erniedrigen. Ausserhalb dieser Druckgrenzen ist bei der genannten Temperatur nur eine langsame Wandreaktion festzustellen, innerhalb des erwähnten Bereiches erfolgt die Explosion im ganzen Gasraum. Der Übergang von kleiner zu explosiver Reaktionsgeschwindigkeit ist an den beiden Grenzen scharf. Dieses Auftreten einer unteren und einer oberen Druckgrenze für das Explosionsbereich zeigt sich beim Knallgas bis hinab zu einer Temperatur von 440° C, unterhalb derer bei keinem Werte des Druckes Explosion beobachtet wird. Bei 440° ist das Druckbereich zu einem Punkte zusammengeschrumpft, der ungefähr bei 8 mm gelegen ist. Die untere Druckgrenze weicht mit steigender Temperatur zu niedrigeren Werten zurück, aber der Temperatureinfluss ist schwach. Die obere Grenze verschiebt sich mit steigender Temperatur zu grösseren Druckwerten. Oberhalb von 600° C ist die obere Grenze nicht mehr fassbar, sondern liegt, wenn sie besteht, jedenfalls bei so hohen Druckwerten, dass sie mit den üblichen Versuchsanordnungen nicht mehr erreicht werden kann. Verwandte Verhältnisse sind von Semenoff, Kopp, Kowalsky und Sagulin für das Kohlenoxydsauerstoffgemisch nachgewiesen worden. Ähnliche Phänomene sind in der Verbrennung des Phosphordampfes[3]) und des Schwefeldampfes[4]) bei niedrigen Drucken, und in der Reaktion zwischen Phosphorwasserstoff und Sauerstoff[5]) aufgefunden worden.

In der nachstehenden Untersuchung werden sie an dem Schwefelkohlenstoff-Sauerstoffgemisch studiert und bei diesem ebenfalls er-

[1]) Thompson und Hinshelwood, Pr. Roy. Soc. (A) **122**, 615. 1929. [2]) Kopp, Kowalsky, Sagulin und Semenoff, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 307. 1930. [3]) Semenoff, Z. Physik **46**, 109. 1927. [4]) Semenoff und Rjabinin, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 192. 1928. [5]) Dalton und Hinshelwood, Pr. Roy. Soc. (A) **125**, 294. 1929; siehe auch Dalton, Pr. Roy. Soc. **128**, 263. 1930.

wiesen. Es handelt sich also offenbar um eine sehr verbreitete Erscheinung.

Zum Verständnis derselben ist folgendes zu sagen: Die Untersuchung von THOMPSON und HINSHELWOOD lässt die Frage offen, ob in diesem Bereich der druckabhängigen Explosion die Zündung beim Knallgas im Gase oder an der Wand ihren Ursprung hat. SEMENOFF lässt den Ursprung der Explosionen im Falle des Wasserstoff und Kohlenoxydknallgases offen. SAGULIN[1]), welcher nur die Erscheinungen an der unteren Grenze des Druckbereiches der Schwefelkohlenstoff-Sauerstoffmischungen untersucht, behandelt sie nach dem SEMENOFFschen Gesichtspunkte einer homogenen Reaktion, bei welcher die Umsetzung zur Explosion entartet, sobald die erzeugte Reaktionswärme die Wärmeabfuhr seitens der Wände überholt. Die Erscheinung der oberen Grenze ist SAGULIN unbekannt.

ALYEA und HABER haben die Verhältnisse beim Wasserstoffknallgas unter den folgenden Gesichtspunkt gestellt[2]). Sie haben heisse Strahlen vom Wasserstoff und Sauerstoff unter Minderdruck sich kreuzen lassen und geprüft, ob bei dieser Arbeitsweise, bei der keine heisse Wand mitwirkt, eine Entzündung in dem Druckbereich stattfindet, in welchem sie in Gefässen aus Quarz oder Porzellan erfolgt. Sie haben diese Entzündung nicht beobachtet, bei Einstellung eines isothermen Quarz- oder Glasstabes in die Kreuzungsstelle aber Entzündung herbeiführen können. Auf diese Weise ist dargetan, dass die Entzündung von der Wand ausgeht.

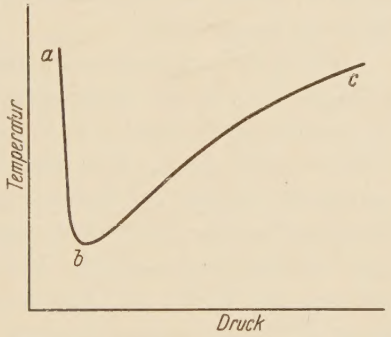

Fig. 1. Zündungsgrenze von Wasserstoffknallgas als Funktion von Druck und Temperatur.

Für die Deutung haben sie folgendes ausgeführt.

Sei in Fig. 1 das Druckbereich, welches studiert wird, in den Koordinaten Druck und Temperatur dargestellt, so ist die untere Grenze des Druckes, welche durch die Linie *ab* gegeben ist, nach ihnen die Fortpflanzungsgrenze der Entzündung, die bei niederem Drucke nicht mehr durch das Gas fortzuschreiten vermag. Die obere Grenze,

[1]) SAGULIN, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 275. 1928. [2]) ALYEA und HABER, Naturw. **1930**, 441.

welche durch die Linie *bc* gegeben ist, stellt aber die Druckgrenze dar, oberhalb deren die Wand das Gasgemisch nicht mehr zu zünden vermag. Dass es eine untere Grenze für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung im Knallgas gibt, ist sicherlich einleuchtend und im Grunde bereits durch die Erfahrung sicher, dass bei gewöhnlicher Temperatur auch in weiten Gefässen bei Funkenzündung eine fortschreitende Explosion nicht mehr zu erzielen ist, wenn der Druck sehr weit erniedrigt wird. Dieses Ergebnis haben z. B. STAVENHAGEN und SCHUCHARD beschrieben[1]). Die Deutung von ALYEA und HABER erklärt die Linie *ab* als eine Fortsetzung dieser Grenze im Gebiet der heissen Gase. ALYEA und HABER weisen besonders für das Knallgas darauf hin, dass nach den von K. F. BONHOEFFER und F. HABER[2]) entwickelten Vorstellungen über die Ketten, die von FARKAS, HABER und HARTECK[3]) weiter geführt worden sind, Dreierstösse bei der Kettenreaktion eine wichtige Rolle spielen, die bekanntlich bei kleinen Drucken äusserst selten werden.

Was die obere Grenze anlangt, die durch die Linie *bc* gegeben ist, so ist ihre Erklärung, soweit es sich um Zündung von der Wand aus handelt, durch das Ausbleiben der Erscheinung in den sich kreuzenden Strahlen klargelegt.

Da es sich also dabei, wie das Experiment lehrt, um eine Zündung handelt, die von der Wand ausgeht, so kann nur die Frage sein, wieso die Zündungswirkung der Wand eine so ausgeprägte Abhängigkeit vom Drucke zeigt. Für die Beantwortung dieses Punktes haben ALYEA und HABER die Vorstellung ausgesprochen, dass die reine Wandreaktion, von der man leicht experimentell dartun kann, dass sie schon bei Temperaturen abläuft, bei denen im freien Gasraum ohne Mitwirkung der Wand ein Umsatz nicht nachzuweisen ist, ebenso stufenweise von den Ausgangsstoffen Sauerstoff und Wasserstoff zum Endprodukt Wasser führen wird, wie im Gasraum. Dabei kann es dann offenbar leicht geschehen, dass bei diesem stufenweisen Ablauf Zwischenprodukte von der Wand in den Gasraum gelangen und dort den kettenförmigen Reaktionsablauf in Gang bringen, der die Explosion darstellt. Es ist auch nicht im Widerspruch damit, dass GIBSON und HINSHELWOOD[4]) in heissen Porzellangefässen eine kettenbrechende

[1]) STAVENHAGEN und SCHUCHARD, Z. angew. Ch. **33**, 286. 1920. [2]) K. F. BONHOEFFER und F. HABER, Z. physikal. Ch. **137**, 263. 1928. [3]) FARKAS, HABER und HARTECK, Naturw. **1930**, 266, 443. [4]) GIBSON und HINSHELWOOD, Pr. Roy. Soc. (A) **119**, 591. 1928.

Wirkung der Wand auf den Vorgang der Reaktion im Gasraum gefunden haben. Wenn der Reaktionsverlauf einerseits im freien Gasraum, andererseits an der Wand erfolgt, so wird ein komplizierter Austausch stattfinden, indem einerseits Zwischenprodukte von der Wand in den Gasraum hineindampfen und andererseits andere Zwischenprodukte aus dem Gasraum an die Wand gelangen. Es kann sogar ein und dasselbe Zwischenprodukt je nach der Konzentration, die es in der Gasphase und in dem Adsorptionsgebiet unter der gegebenen Temperatur und Zusammensetzungsverhältnis besitzt, von der Adsorptionsphase in das Gas oder vom Gas in die Adsorptionsphase bevorzugt übergehen. Es ist unmöglich bei dem heutigen Stand unserer Kenntnis, dies im einzelnen näher zu kennzeichnen, ohne neue Erfahrungen zu besitzen.

Es ist nun hier für die im folgenden beschriebenen Versuche der Gedankengang befolgt worden, zunächst durch Vergleich der Zündungsbedingungen von Sauerstoff in Gemischen mit CS_2 im geschlossenen Gefäss und in sich kreuzenden Strahlen einen Anhalt dafür zu gewinnen, ob auch in diesem Falle die bei tiefer Temperatur im geschlossenen Gefäss beobachtete Explosion von der Wand ausgeht oder ihren Ursprung in der homogenen Gasphase besitzt. Die Vermutung, dass der Fall analog dem Wasserstoff-Sauerstoff-Fall liegen würde, ergab sich daraus, dass die ersten Explosionsversuche, die in geschlossenen Gefässen bei Minderdruck unternommen wurden, einen ganz geringen oder unwahrnehmbaren Umsatz bei einer Temperatur unter 140° C lehrten, während wenige Grade höher bereits Explosion erhalten werden konnte. Der Übergang aus einer Reaktionsgeschwindigkeit, die praktisch so gut wie Null ist zur Explosion bei einer Steigerung der Temperatur um wenige Grade ist immer ein Hinweis auf die Möglichkeit der hier zur Erörterung stehenden Wandzündung. Die Vermutung wurde durch die Versuche mit Hilfe der warmen Strahlen, die sich kreuzten, zur Gewissheit. Denn es ging aus den letzteren hervor, dass die Zündung im Gasraum unzweifelhaft schwieriger und erst bei höherer Temperatur erfolgt als die Zündung im Quarz- oder Glasgefäss. Diese Versuche bilden den ersten Teil der nachfolgenden experimentellen Darstellung.

Es ist an dieser Stelle auf die unlängst beschriebenen neuen Versuche von H. Dixon[1]) hinzuweisen, bei denen eine Zündung von O_2

[1]) H. Dixon, Rec. Trav. chim. 44, 305. 1925.

mit CS_2 schon bei 107° C erreicht wird, wenn CS_2-Dampf durch ein zentrales Rohr in die Achse eines von Luft durchströmten Rohres geblasen wird. Die Versuchsbedingungen enthalten aber keine Angabe darüber, ob die Zündung im freien Gasraum oder an der Quarzhülse des Widerstandsthermometers oder an der geheizten Gefässwand erfolgte. Es ist in keiner Weise im Widerspruch mit den hier beschriebenen Beobachtungen, dass es Gemische von CS_2 und O_2 gibt, die an festen Wänden schon bei 107° zünden. Ob die Zündvorzüge, die H. Dixon beobachtet, von der Herstellung des bestzündenden Gemisches und seiner Konvektion an die zündende Wandstelle herrühren, bleibt zu prüfen.

Im geschlossenen Gefäss ist bisher nur das eine Mischungsverhältnis von einem Volumen Schwefelkohlenstoff und drei Volumina Sauerstoff untersucht worden. Der Versuch im geschlossenen Gefäss unterrichtet also über die Bedingungen, unter denen dieses eine stöchiometrisch zugesetzte Gemisch bei verschiedenen Drucken zur Explosion gelangt. Dabei ergibt sich, wie später näher dargestellt wird, für 1 Atm. Druck eine Zündtemperatur von etwas unter 210° C. Bei den im folgenden beschriebenen Strahlversuchen, die alle unter Atmosphärendruck ausgeführt waren, stellen sich hingegen selbsttätig alle möglichen Mischungsverhältnisse her. Wenn es also irgendein Schwefelkohlenstoff-Sauerstoffgemisch gäbe, das im freien Gasraum bei Atmosphärendruck unter 210° C zündete, so würde dies beim Strahlversuch beobachtet werden. Aus dem Umstand, dass im Strahlversuch erst bei einer Temperatur erheblich oberhalb 210° C Entzündung erfolgt, ist zu schliessen, dass die unter Minderdruck im geschlossenen Gefäss bei der stöchiometrischen Zusammensetzung bei viel tieferer Temperatur eintretende Zündung eine Wandzündung ist.

Nach den Versuchen mit Strahlen sind dann in einem zweiten experimentellen Kapitel die Versuche beschrieben, die in geschlossenen Gefässen ausgeführt wurden. Diese zerfallen in zwei Abschnitte. Der erste Abschnitt schildert eine Versuchsanordnung, welche derjenigen völlig analog ist, die Thompson und Hinshelwood (loc. cit.) benutzt haben. Bei ihr erfolgt eine Herstellung der Mischung aus den beiden in Betracht kommenden Stoffen, nämlich Schwefelkohlenstoff und Sauerstoff, in einem heissen Glas- oder Quarzgefäss unter einem Drucke, welcher zu hoch ist, um Explosion zu ergeben, und es wird dann durch Auspumpen der Druck erniedrigt und beobachtet, wo die Druckstelle liegt, bei welcher die Explosion erfolgt. Es wird also, um das Ver-

fahren an der Fig. 1 zu erläutern, bei irgendeiner Isotherme das Gemisch rechts von der Linie *bc* hergestellt und indem man den Druck längs dieser Isotherme fallen lässt, die Explosion beim Durchgang durch die Linie *bc* von rechts nach links beobachtet. Bei dieser Anordnung, die zweckmässig als „Arbeitsweise bei konstanter Temperatur und veränderlichem Drucke" zu bezeichnen ist, ist immer zuerst der Schwefelkohlenstoff und danach der Sauerstoff in das heisse ausgepumpte Gefäss eingefüllt worden.

In der zweiten Gruppe von Versuchen, die wir zweckmässig als Beobachtung „bei konstanter Dichte und veränderlicher Temperatur" bezeichnen, wurden die Gemische von Schwefelkohlenstoff und Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur in Glasröhren eingeschmolzen, die dann in heisse Paraffinbäder von verschiedener Temperatur eingesenkt wurden. Auch in diesem Falle wurde erst der Schwefelkohlenstoff und dann der Sauerstoff eingefüllt, nachdem die Luft vor Beginn des Füllvorganges bei gewöhnlicher Temperatur herausgepumpt war.

Man kann das Ergebnis vom experimentellen Standpunkt dahin kennzeichnen, dass der Schwefelkohlenstoff qualitativ völlig das Verhalten zeigt, das für den Wasserstoff von Thompson und Hinshelwood (loc. cit.) und für das Kohlenoxyd von Kopp, Kowalsky, Sagulin und Semenoff (loc. cit.) erwiesen worden ist. Quantitativ liegt die in Fig. 1 angegebene untere Grenzlinie im Gebiet der viel niedrigeren Temperaturen und andererseits im Gebiet etwas höherer Drucke. Indessen ist die Analogie des Schwefelkohlenstoffs mit den beiden anderen Brennstoffen beschränkt auf den Fall, dass man in einem Gefäss mit sauberen Wänden arbeitet. Sobald eine Explosion in einem solchen Gefäss stattgefunden hat, sind die Wände nicht mehr sauber. Man beobachtet einen hauchartigen Beschlag, welcher manchmal gelblich, manchmal mehr schwärzlich ist und offenbar von Produkten der Verbrennung herrührt. Ein solches Produkt ist von Prettre und Lafitte (loc. cit.) beobachtet und untersucht worden. Nach ihnen besteht es aus Kohlenstoffmonosulfid CS oder $(CS)_x$. Sobald ein solcher Beschlag in dem Gefäss auch nur andeutungsweise vorhanden ist, werden die Resultate unregelmässig. Der Eintritt der Explosion erfolgt oft lange verspätet und während der Induktionsperiode werden Leuchterscheinungen beobachtet, auf die in dieser Untersuchung nicht näher eingegangen ist. Die Störung, welche durch solche hauchartigen Belege an der Wand verursacht wird, besitzt ein selbständiges Interesse und soll gesondert weiter verfolgt werden. Ebenso fordert

die Frage weitere Untersuchung, welches die Ergebnisse des Explosionsvorganges sind. Über diese Frage kann vorläufig auf Grund der Versuche mit konstanter Temperatur und veränderlichem Druck das angegeben werden, was aus der Messung des Druckes nach erfolgter Explosion hervorgeht. Offenbar müsste, da stets das stöchiometrische Gemisch von 1 Raumteil Schwefelkohlenstoff und 3 Raumteilen Sauerstoff zur Verwendung kam, nach der Explosion die der Umsatzgleichung

$$\underbrace{CS_2 + 3\,O_2}_{\text{4 Volumina}} = \underbrace{CO_2 + 2\,SO_2}_{\text{3 Volumina}}$$

entsprechende Druckverminderung um $^1/_4$ beobachtet werden. Die wirklich beobachtete Druckverminderung ist aber in allen Fällen kleiner gewesen und hat im allgemeinen 80 % der erwarteten entsprochen. Dies wird später durch Untersuchung der Gasreste weiter zu klären sein.

Indem wir bei sauberen Wänden die Wandexplosion bei Schwefelkohlenstoff ebenso finden wie bei Wasserstoff und Kohlenoxyd, erbringen wir den Beweis für den gleichartigen Verlauf der Erscheinungen in allen drei Fällen. Über den Mechanismus der Zündung geben diese Versuche aber ihrer Natur nach keine Auskunft.

Es erscheint noch zweckmässig an dieser Stelle darauf hinzuweisen, dass der Unterschied in den Beobachtungen, die Thompson und Hinshelwood einerseits, Kopp, Kowalsky, Sagulin und (loc. cit.) Semenoff[1]) andererseits hinsichtlich der Abhängigkeit des oberen Grenzdruckes der Wandzündung von der Anwesenheit indifferenter Gase gemacht haben, in der Darstellung von Alyea und Haber, die im Vorübergehen seiner erwähnen, ausgeprägter erscheint als er in Wirklichkeit ist. Wenn man die Zahlen von Thompson und Hinshelwood für die in Rede stehende obere Grenze bei reinem Knallgas und bei Beimischung von Argon nebeneinander stellt, so ergibt sich folgendes Bild.

Tabelle 1.

Temperatur in Grad C	Druck der oberen Grenze ($2\,H_2 + O_2$) mm Hg		
	ohne Argonzusatz	mit Argonzusatz	Argondruck
570	132	117	79
565	125	107	71
563	121	95	63
550	99	82	55
548	94	80	53
520	50	42	28
506	37	28	20

[1]) Kopp, Kowalsky, Sagulin und Semenoff, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 307. 1930.

Aus dieser Tabelle ersieht man, dass auch THOMPSON und HINSHELWOOD eine Abhängigkeit der oberen Druckgrenze von der Beimischung des Argons finden. Wenn der obere Grenzdruck von der Beimischung des Argons unabhängig wäre, müssten die Zahlen der Spalte 2 mit denen der Spalte 3 übereinstimmen. Tatsächlich sind die der Spalte 3 kleiner, wodurch erwiesen ist, dass chemisch indifferentes Argon eine Erhöhung des oberen Grenzdruckes herbeiführt, wenn es auch nicht quantitativ gleich stark erhöhend wirkt, wie Sauerstoff oder Wasserstoff.

Versuchsanordnung und Ergebnisse.

1. Versuche mit Strahlen.

Nachdem, wie oben erklärt wurde, die früheren Beobachtungen die Ähnlichkeit des Schwefelkohlenstoff-Sauerstoff-Falles mit demjenigen von Wasserstoffknallgas gezeigt hatten, wurden die folgenden Versuche mit zwei unter etwa 90° Winkel sich kreuzenden Strahlen in dem Sinn der Experimente von ALYEA und HABER ausgeführt.

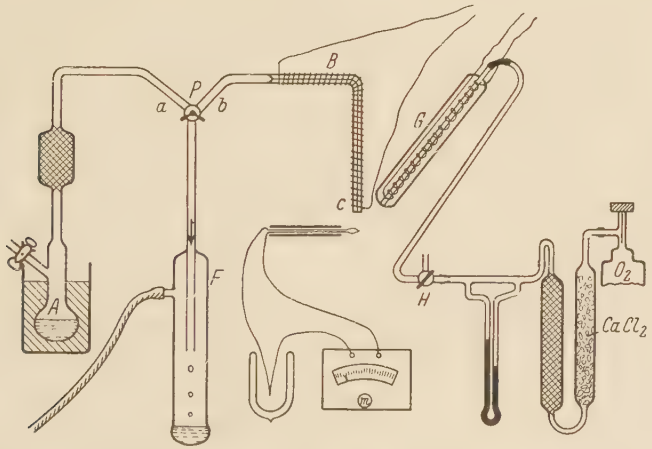

Fig. 2. Versuchsanordnung zur Beobachtung der Zündung an der Kreuzungsstelle eines Schwefelkohlenstoffdampfstrahles mit einem Sauerstoffstrahl.

Schwefelkohlenstoff (einmal destilliert Kp. 46·5° C) wurde in einem Glasgefäss A, Fig. 2, durch ein erhitztes Wasserbad zum Sieden gebracht und der ausströmende Dampf durch Rohr bc geführt. Das Kapillarrohr c, 1·5 mm Durchmesser, wurde mittels der Chromnickeldrahtwicklung elektrisch geheizt. Etwa kondensierter CS_2 lief durch die Rohre ab in die Flasche ab.

Auf diese Weise wurde ein heisser Strahl von Schwefelkohlenstoffdampf beliebiger Temperatur erhalten. Sauerstoff wurde aus einer Bombe entnommen, durch Baumwolle filtriert und dann durch das elektrisch geheizte Porzellanrohr G geführt, aus dessen engeren Mündung das Gas als scharfer Strahl austrat. Die Heizrohre G und c konnten unter beliebigem Winkel gegeneinander eingestellt werden. Die Temperatur der Strahlen wurde mit einem Thermoelement aus Platin-Platinrhodium gemessen, das mit Eis, siedendem Wasser und siedendem Naphthalin geeicht worden war. Die genaue Kreuzung der beiden Strahlen wurde auf folgende Weise festgestellt. Der Sauerstoffstrahl wurde zunächst abgestellt und das Thermoelement in einer horizontalen Ebene solange bewegt, bis es die in dem vertikal nach abwärts gehenden CS_2-Dampfstrahl bestehende maximale Temperatur zeigte. Dann wurde es in vertikaler Richtung nach oben in dem Strahl verschoben bis zu einem Punkt, wo der Strahl die gewünschte Temperatur aufwies. Danach wurde der Schwefelkohlenstoffstrahl mittels des Hahnes P abgedreht, der Sauerstoffhahn H geöffnet und die Richtung des Rohres G so justiert, dass die Mitte des Sauerstoffstrahles das Thermoleement traf, so dass das Element die maximale Sauerstofftemperatur bei dem gewählten Abstand der Lötstelle von der Mündung des Sauerstoffzuführungsrohres zeigte. Diese Temperatur (des Sauerstoffs) konnte variiert werden, indem die Mündung des Sauerstoffrohres bei gleichbleibender Richtung desselben in grösseren oder kleineren Abstand von der Lötstelle gebracht wurde.

Nachdem so die Strahlen einzeln justiert worden waren, liess man beide zugleich strömen. Es war möglich, die Temperatur, während beide Strahlen flossen, an der Kreuzungsstelle zu messen, sofern keine Zündung eintrat, und in diesem Falle zeigte das Thermoelement einen Zwischenwert zwischen den wenig verschiedenen Temperaturen der Einzelstrahlen. Wenn also keine Zündung eintrat, war auch keine wärmeliefernde Reaktion am Thermolelement erkennbar. In anderen Fällen, wenn Zündung erfolgte, wurde das Element chemisch angegriffen und musste entfernt werden. Auf jeden Fall war die Temperatur an der Kreuzungsstelle bereits aus den Temperaturen der einzelnen Strahlen angenähert zu entnehmen.

Die ganze Apparatur stand in der freien Luft.

Die ersten Versuche zeigten, dass Zündung im Gasraum erst etwa bei 250° erfolgte.

In einer zweiten Serie wurden viele Versuche ausgeführt, in denen Zündung „im Gas" unterhalb 290° C nicht beobachtet wurde.

Wenn aber ein im Inneren elektrisch geheiztes enges Glasrohr mit geschlossenem Ende, dessen Aussenwand die Temperatur von 150° bis 160° C besass, in den Kreuzungspunkt der Strahlen gebracht wurde, so entflammte das Gemisch manchmal sofort, manchmal nach einigen Sekunden. Die Flamme ging dabei von der Glaswand aus.

Die Versuche lehrten also, dass Zündung im freien Gasraum oft erst oberhalb 290° C, jedenfalls aber nicht unter 250° C erfolgte. An einem Glasstab jedoch explodiert das Gemisch bei viel niedrigerer Temperatur. Dieses Resultat steht in Übereinstimmung mit den vorher erwähnten Versuchen von Alyea und Haber mit Wasserstoffknallgas.

Wenn die Strahlen sich kreuzen, so stellen sich sicherlich alle Mischungsverhältnisse von Schwefelkohlenstoff und Sauerstoff an der Kreuzungsstelle her, und wenn die Strahlen, die sich kreuzen, dieselbe Temperatur haben, so kann man mit Annäherung behaupten, dass auch alle Mischungsverhältnisse bei derselben Temperatur hergestellt werden. Die Versuche lehren also, dass es kein Gemisch aus CS_2-Dampf und Sauerstoff gibt, das im freien Gasraum unterhalb 250° C sofort explodiert. Ob ein Gemisch existiert, welches im freien Gasraum unter gewöhnlichem Druck bei längerem Verweilen auf einer Temperatur unter 250° C zur Explosion gelangen würde, kann nach der Strahlenmethode nach dem Wesen derselben nicht gesagt werden.

Was aber den Einfluss des Druckes anlangt, so sind Strahlenversuche bei anderem als atmosphärischem Druck nicht gemacht worden. Umgekehrt aber geht aus den später beschriebenen Versuchen in geschlossenen Gefässen hervor, dass unter atmosphärischem Druck das Gemisch von 1 Teil CS_2 : 3 Teilen O_2 schon erheblich unterhalb 250° C an einer Glas- oder Quarzwand zündet.

2. Verfolgung der Reaktion zwischen Schwefelkohlenstoff und Sauerstoff in Gefässen von Glas und Quarz.

Die in diesen Versuchen benutzte experimentelle Anordnung war die folgende:

Das Reaktionsgefäss A aus Glas oder Quarz hatte ungefähr 100 cm^3 Inhalt und wurde in dem elektrischen Ofen B gehalten. Seine Temperatur wurde mit einem Stickstoffthermometer gemessen, das

dicht an der Gefässwand anlag. Mittels des Kapillarschliffes T wurde das Gefäss durch die Kapillare TKF mit dem Kapillarhahn F verbunden. G war ein kapillares Quecksilbermanometer, dessen „Totraum" fast Null war. Der Schwefelkohlenstoff wurde in das kleine Gefäss C durch ein Seitenrohr eingeführt, mit flüssiger Luft ausgefroren, und die zurückbleibende Luft abgepumpt. Die Kolben EE enthielten Sauerstoff. D war ein gewöhnliches Überdruckmanometer (Quecksilber) und P ein Reserveausfriergefäss.

Die Versuche wurden auf folgende Weise ausgeführt. Die ganze Apparatur wurde zunächst mit der Hg-Pumpe evakuiert und die Temperatur des Reaktionsgefässes konstant gehalten; die Hähne F

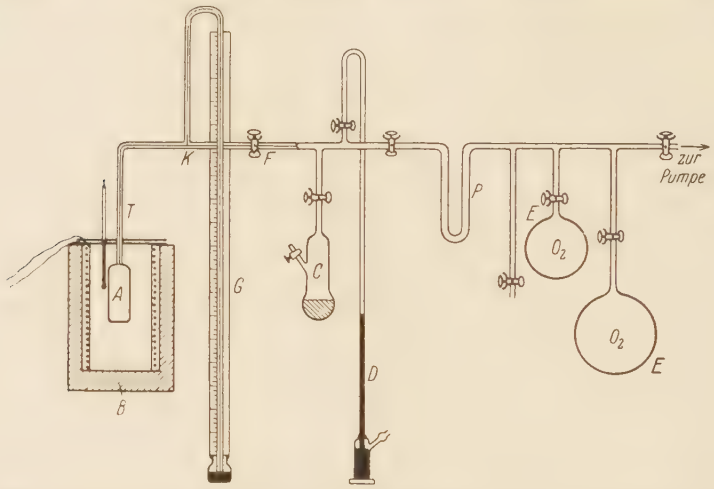

Fig. 3. Versuchsanordnung für konstante Temperatur und veränderlichem Druck.

und „zur Pumpe" wurden dann geschlossen. Darauf wurde Schwefelkohlenstoff in gewünschter Menge (Druckmessung) in das Reaktionsgefäss A gebracht, die Leitungsrohre wieder ausgepumpt und Sauerstoff zu A hinzugeführt. Es wurde immer dreimal so viel Sauerstoff als Schwefelkohlenstoff eingeführt. Vorläufige Versuche in einem Quarzgefäss zeigten, dass bei 130° C keine messbare Druckänderung einer $CS_2 + 3\,O_2$-Mischung bei Totaldrucken von 300 bis 600 mm zu bemerken war. Wenn man jedoch die Temperatur bei der Füllung um einige Grade höher wählte, so zündete die Mischung. Die Explosion verlief mit schwachem Knall und blauer Flamme.

Wenn Zündung nicht beim Füllen (sofort) eintrat, so wurde der zeitliche Verlauf des Druckes verfolgt und das Gemisch nach längerer

oder kürzerer Zeit wieder ausgepumpt. Wie die Versuche zeigen, können verschiedene Resultate auf diese Weise erhalten werden. In manchen Versuchen fand Explosion erst nach einer bis zu mehreren Minuten dauernden Induktionszeit statt, in der entweder keine oder eine geringe Druckänderung sich zeigte. Als normale Erscheinung wurde eventuell nach stundenlanger Druckkonstanz oder kleiner Druckänderung bei der Druckerniedrigung sofortige Explosion beobachtet. In einigen Versuchen blieb beim Auspumpen nach stundenlanger Druckkonstanz die Explosion aus, sei es, weil der Anfangsdruck bereits unter der unteren Druckgrenze des Explosionsbereiches lag, sei es, weil in dem Quarzgefäss die Wandung nicht völlig sauber war und von dem vorangehenden Versuch hemmende Explosionsrückstände an der Gefässwand verblieben waren. In der Explosion schied sich ein festes Produkt an der Wand ab; wurde ein neuer Versuch ohne Entfernung dieser Abscheidung vorgenommen, so zeigte sich eine längere Induktionszeit, und wenn die Abscheidung die Wand ganz bedeckte, so wurde Zündung nicht mehr beobachtet.

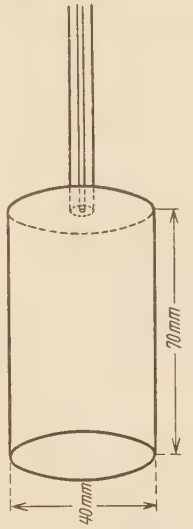

Fig. 4. Quarz-Reaktionsgefäss aus der Anordnung Fig. 3.

Die Einzelergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Aus den Daten dieser Tabelle sind die folgenden Ergebnisse zu entnehmen. Unterhalb etwa 140° C reagieren Schwefelkohlenstoff und Sauerstoff 1:3 sehr langsam miteinander. In einigen Versuchen bei

Tabelle 2. Versuche im Quarzgefäss Fig. 4.

Serie	Temper. in Grad C	Versuch Nr.	Druck in mm *Hg*		$\frac{CS_2}{O_2}$	Ergebnisse und Bemerkungen
			CS_2	O_2		
I	91	(1)	155	451	2·9	kleiner Druckfall in 14′0″
		(2)	151	440	2·9	keine Druckänderung in 9′
		(3)	101	305	3·0	„ „ „ 10′
II	109	(1)	159	453	2·9	14 mm Druckfall in 0′52″; danach Druck konstant
		(2)	150	446	3·0	2 mm Druckfall in 22′30″
III	131	(1)	155	447	2·8	keine Druckänderung in 23′

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Serie	Temper. in Grad C	Versuch Nr.	Druck in mm *Hg* CS_2	Druck in mm *Hg* O_2	$\frac{CS_2}{O_2}$	Ergebnisse und Bemerkungen
IV	139	(1)	154	442	2·8	explodierte bei Einleitung des Sauerstoffs
		(3)	150	445	3·0	10 mm Druckfall in 5′ 30″; zündete beim Auspumpen bei ungefähr 115 mm Totaldruck
		(2)	155	430	2·8	7 mm Druckfall in 7′; zündete beim Auspumpen bei ~ 90 mm
V	146	(1)	153	454	3·0	4 mm Druckfall in 3′; danach Druck konstant
		(2)	152	451	3·0	6 mm Druckfall in 3′; danach Druck konstant
		(3)	98	302	3·1	4 mm Druckfall in 3′; danach Druck konstant
VI	149.	(1)	150	451	3·0	16 mm Druckfall in 16′; zündete beim Auspumpen bei ~ 190 mm
		(2)	154	452	2·9	7 mm Druckfall in 2′ 10″; zündete beim Auspumpen bei ~ 195 mm
		(3)	147	444	3·0	6 mm Druckfall in 2′; zündete beim Auspumpen bei ~ 240 mm
		(4)	145	448	3·1	10 mm Druckfall in 2′; zündete beim Auspumpen bei ~ 260 mm
		(5)	155	453	2·9	nach 1′ 0″ ausgepumpt; zündete bei ~ 205 mm
		(10)	156	450	2·9	zündete nach 0′ 3″
		(11)	163	474	2·9	7 mm Druckfall in 3′ 0″; zündete beim Auspumpen bei ~ 240 mm
		(12)	154	452	2·9	zündete beim Auspumpen bei ~ 200 mm
		(6)	105	330	3·1	zündete beim Auspumpen bei ~ 235 mm
		(7)	55	165	3·0	zündete nach 0′ 8″
		(8)	47	142	3·0	„ „ 0′ 13″
		(9)	33	102	3·1	„ „ 15′ 0″
VII	149	(2)	153	451	2·9	8 mm Druckfall in 0′ 5″, 10 mm in 3′ 0″; keine Zündung beim Auspumpen
		(4)	157	440	2·8	keine Druckänderung in 1′ 30″; keine Zündung b. Auspumpen
		(3)	156	440	2·8	11 mm Druckfall in 5′ 30″; keine Zündung beim Auspumpen
		(1)	110	330	3·0	keine Druckänderung in 6′

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Serie	Temper. in Grad C	Versuch Nr.	Druck in mm *Hg*		$\frac{CS_2}{O_2}$	Ergebnisse und Bemerkungen
			CS_2	O_2		
VIII	157	(1)	150	447	3·0	1 mm Druckfall in 1′ 0″; danach Druck konstant
IX	169	(2)	154	453	2·9	5 mm Druckfall in 13′ 0″; zündete b. Ausp. bei ∼ 280 mm
		(3)	148	453	3·1	9 mm Druckfall in 6′ 30″; zündete beim Ausp. bei 220 mm
		(1)	132	400	3·0	zündete nach 0′ 5″
		(9)	129	399	3·1	„ b. Ausp. bei ∼ 260 mm
		(7)	114	346	3·0	keine Druckänderung in 8′ 0″; zündete b. Ausp. bei ∼ 215 mm
		(4)	100	305	3·0	8 mm Druckfall in 4′ 30″; zündete b. Ausp. bei ∼ 220 mm
		(8)	75	225	3·0	keine Druckänderung in 6′; zündete b. Ausp. bei ∼ 200 mm
		(6)	70	212	3·0	zündete nach 0′ 8″
		(5)	70	205	3·0	„ „ 6′
		(10)	50	151	3·0	keine Druckänderung in 10′ 0″; keine Zündung b. Auspumpen
X	179	(2)	170	447	2·6	12 mm Druckfall in 3′ 50″, danach Druck konstant; zündete beim Auspumpen bei ∼ 175 mm
		(1)	153	452	2·9	zündete nach 0′ 2″
		(9)	145	438	3·0	8 mm Druckfall in 1′, danach Druck konstant; zündete beim Auspumpen bei ∼ 155 mm
		(6)	123	367	3·0	keine Druckänderung in 7′ 0″; zündete b. Ausp. b. ∼ 240 mm
		(7)	116	354	3·0	zündete nach 0′ 2″
		(3)	111	324	2·9	„ „ 0′ 8″
		(8)	105	302	2·9	20 mm Druckfall in 25′ 0″; zündete b. Ausp. bei ∼ 155 mm
		(4)	90	273	3·0	zündete nach 0′ 7″
		(5)	53	185	3·2	keine Druckänderung in 5′ 0″; keine Zündung b. Auspumpen
XI	189	(2)	156	474	3·0	zündete nach 0′ 20″
		(5)	122	360	2·9	„ sofort
		(4)	118	411	3·5	„ nach 0′ 7″
		(1)	96	282	2·9	„ „ 0′ 17″
		(6)	77	—	—	„ sofort
		(3)	64	206	3·2	„ nach 0′ 13″
		(8)	53	162	3·1	„ „ 0′ 20″
		(9)	50	148	3·0	„ „ 1′ 0″

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Serie	Temper. in Grad C	Versuch Nr.	Druck in mm *Hg* CS_2	Druck in mm *Hg* O_2	$\frac{CS_2}{O_2}$	Ergebnisse und Bemerkungen
XI	189	(7)	44	130	3·0	keine Druckänderung in 14′; keine Zündung b. Auspumpen
		(10)	34	—	—	zündete sofort
XII	199	(2)	154	—	—	„ „
		(1)	117	—	—	„ „
		(3)	97	298	3·1	„ nach 0′25″
		(4)	32	114	3·5	keine Druckänderung in 7′; keine Zündung b. Auspumpen
XIII	209	(4)	170	—	—	zündete sofort
		(3)	159	454	2·8	„ nach 0′4″
		(2)	138	—	—	„ sofort
		(1)	130	396	3·0	„ nach 0′7″
		(5)	105	334	3·2	„ „ 0′42″
		(6)	68	213	3·1	„ „ 2′20″
		(7)	50	151	3·0	„ „ 2′
		(8)	45	136	2·0	„ „ 4′
		9)	26	82	3·1	keine Druckänderung in 10′0″; keine Zündung b. Auspumpen

Fig. 5. Glasgefäss benutzt an Stelle von Fig. 4.

verhältnismässig hohem Druck wird ein sehr langsamer kleiner Druckfall beobachtet, der mindestens 20 bis 25mal kleiner als der Druckfall ist, der eine Explosion begleitet. Dieser Druckfall ist von dem jeweiligen Zustand der Wand stark abhängig und in vielen Fällen gar nicht zu beobachten.

Bei Temperaturen oberhalb 140° C findet unter besonderen Druckbedingungen bei der Einführung von Sauerstoff in Schwefelkohlenstoff Explosion statt; insbesondere gilt dies für mittlere Drucke, d. h. Schwefelkohlenstoffdrucke von 50 bis 100 mm *Hg*. Bei höherem Druck findet Zündung bei der Einleitung des Sauerstoffs seltener statt, in mehreren Fällen aber zündete das Gemisch bei solchen hohen Drucken nach einer Induktionszeit, während deren keine Druckänderung merklich war. Wenn aber ein solches Gemisch von $CS_2 + 3O_2$, das bei etwa 169° C nach längerer Zeit nicht explodiert hatte, ausgepumpt wurde, so knallte es bei einem Totaldruck, der

von der Temperatur ziemlich stark abhängig war (siehe Tabelle 2 IX 2, 3, 9, 4, 7, 8; X 2, 9, 6).

Es ist zu bemerken, dass während der Induktionsperioden eine Lumineszenz sichtbar wurde. Die Natur dieser Erscheinung bedarf weiterer Untersuchung.

Bei sehr kleinen Drucken ist während längerer Zeit keine Reaktion und auch keine Explosion zu beobachten und das Gemisch entflammt auch nicht während der Evakuierung.

Die Versuche wurden in einem Glasgefäss (Fig. 5) wiederholt, in dem sie (Tabelle 3) regelmässiger als in dem Quarzgefäss (Tabelle 2) verliefen. Kleine, auf Wandreaktion hinweisende Druckänderungen traten nicht auf.

Aus Tabelle 3 ist zu schliessen, dass die niedrigste Temperatur, bei welcher Explosion zu erhalten ist, annähernd 140° C ist. Bei 153° liegt der obere Grenzdruck der Explosion bei 200 mm oder etwas darunter.

Tabelle 3. Versuche im Glasgefäss.

Serie	Temper. in Grad C	Versuch Nr.	Druck in mm *Hg*		$\frac{CS_2}{O_2}$	Ergebnisse und Bemerkungen
			CS_2	O_2		
I	91	(1)	154	452	2·96	keine Druckänderung in 78′
		(2)	150	458	3·0	2 mm Druckfall in 92′
II	119	(1)	148	452	3·0	1 mm Druckfall in 82′
III	128	(1)	170	501	2·97	2 mm Druckfall in 135′
IV	140	(1)	150	445	2·97	keine Druckänderung in 52′, zündete b. Ausp. b. ~ 170 mm
		(2)	126	362	2·9	keine Druckänderung in 8′, keine Zündung b. Ausp.
		(3)	104	340	3·3	keine Druckänderung in 5′0″, keine Zündung b. Ausp.
		(4)	97	300	3·1	keine Druckänderung in 19′0″, zündete b. Ausp. b. ~ 150 mm
		(5)	67	213	3·1	1 mm Druckfall in 15′0″, keine Zündung b. Ausp.
V	153	(1)	158	484	3·0	keine Druckänderung in 5′0″, zündete b. Ausp. b. ~ 210 mm
		(2)	157	448	2·9	keine Druckänderung in 14′0″, zündete b. Ausp. b. ~ 200 mm
		(3)	148	448	3·0	2 mm Druckfall in 10′0″, zündete b. Ausp. b. ~ 230 mm

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Serie	Temper. in Grad C	Versuch Nr.	Druck in mm *Hg*		$\frac{CS_2}{O_2}$	Ergebnisse und Bemerkungen
			CS_2	O_2		
V	153	(4)	98	330	3·3	keine Druckänderung in 9′, zündete b. Ausp. b. 190 mm
		(5)	84	311	3·8	zündete nach 0′25″
		(6)	58	198	3·4	„ „ 0′14″
		(7)	45	140	3·1	„ „ 6′0″
VI	159	(1)	153	463	3·0	keine Druckänderung in 5′0″, zündete b. Ausp. b. ~210 mm
		(2)	138	400	2·9	zündete nach 0′5″
		(3)	123	369	3·0	keine Druckänderung in 5′, zündete b. Ausp. b. ~180 mm
		(4)	99	266	2·7	zündete nach 0′15″
		(5)	76	—	—	„ sofort
		(6)	42	126	3·0	„ nach 0′4″
		(7)	32	108	3·0	„ „ 0′5″
VII	194	(1)	75	230	3·1	„ „ 5′5″
		(2)	47	167	3·5	„ „ 0′7″
		(3)	38	111	3·2	„ „ 0′45″
		(4)	27	85	3·1	„ „ 3′
		(5)	16	54	3·3	keine Druckänderung in 8′0″, keine Zündung b. Auspumpen

3. Bestimmung der Zündungsgrenzen im Glasrohr.

Obwohl die Versuche im Glasreaktionsgefäss viel regelmässiger als im Quarz verlaufen, bleibt es doch fast unmöglich, mit der Evakuierungsmethode einen reproduzierbaren Wert für die obere Druck-

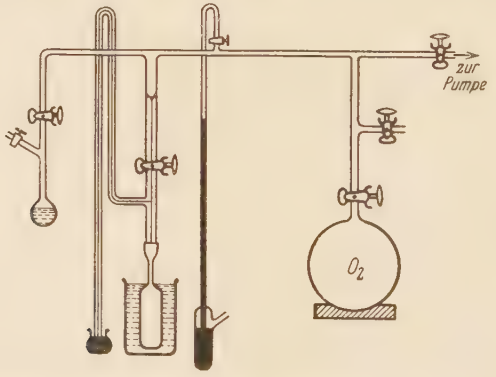

Fig. 6. Füllvorrichtung bei der Methode der konstanten Dichte und veränderlichen Temperatur.

grenze der Explosion zu erhalten. Der Mangel an Reproduzierbarkeit scheint in der Verunreinigung der Wände durch Explosionsprodukte zu liegen, die schwer quantitativ vor dem neuen Versuch zu entfernen sind. Es wurde daher eine neue Serie von Versuchen nach der „Methode der konstanten Dichte und der veränderlichen Temperatur" ausgeführt, in welcher die Zündung in kleinen sauberen Glasröhrchen studiert wurde. Die Methode ist schon erklärt worden.

Für die Einfüllung wurde die gezeichnete Anordnung (Fig. 6) benutzt.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Bestimmung der Zündungsgrenzen in Glasröhren (Fig. 7).

Die Grösse der benutzten Glasrohre folgt aus der Figur:

In den folgenden Tabellen bedeuten:

p_0 = Totaldruck (mm Hg) nach der Einfüllung.

r = Verhältnis O_2/CS_2.

T_0 = Temperatur °C, bei welcher die Einfüllung stattfand.

$p_{ber.}$ = Totaldruck bei der Temperatur des Ölbades.

Der Schwefelkohlenstoff wurde zuerst eingefüllt, dann der Sauerstoff, der die Schwefelkohlenspuren aus dem Hals des ausgezogenen Reagenzglases entfernte. Infolgedessen konnte dann der Hals ohne Explosion abgeschmolzen werden. Da die Einfüllung bei gewöhnlicher Temperatur geschah, bestand beim Abschmelzen Unterdruck.

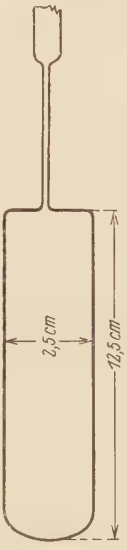

Fig. 7.

Tabelle 4. Serie I. Temperatur des Ölbades 169° C, $T_0 = 18°$ C.

Versuchs-Nr.	r	p_0	$p_{ber.}$	Ergebnisse und Bemerkungen
8	3·5	28	42·5	in 3′ keine Zündung
9	2·9	35	53·1	„ 3′ „ „
4	3·0	60	91·1	zündete nach 0′30″
6	2·9	100	152	„ „ 0′40″
10	3·0	125	190	„ „ 0′35″
11	3·0	143	212	in 3′ keine Zündung
7	3·0	160	243	„ 5′ „ „
3	3·0	305	463	„ 5′ „ „ (Rohr wurde grau)
2	3·0	395	600	„ 5′ „ „ („ „ „)
5	2·9	505	768	„ 5′ „ „ („ „ „)
1	2·9	599	910	„ 6′ „ „

Untere Grenze liegt zwischen 53·1 bis 91·1 mm, angenommen: 72·1 mm.
Obere Grenze liegt zwischen 190·0 bis 212·0 mm, angenommen: 201·0 mm.

Serie II. Temperatur des Ölbades 159° C, $T_0 = 19°$ C.

Versuchs-Nr.	r	p_0	$p_{ber.}$	Ergebnisse und Bemerkungen
9	3·5	28	41·4	in 3′0″ keine Zündung
10	2·9	35	51·7	„ 3′ „ „
11	2·9	47	69·5	zündete nach 0′8″
12	2·9	63	93·2	„ „ 0′9″
7	2·9	87	129	„ „ 0′14″
8	3·1	102	151	„ „ 0′20″
6	3·0	125	184·9	in 3′ keine Zündung
5	3·0	143	211·7	„ 3′ „ „
4	3·0	190	281·0	„ 3′30″ „ „
3	3·0	266	394	„ 3′30″ „ „
2	3·0	339	500	„ 3′30″ „ „
1	3·4	436	644	„ 4′ „ „

Untere Grenze liegt zwischen 51·7 bis 69·5 mm, angenommen: 60·6 mm.
Obere Grenze liegt zwischen 151·0 bis 184·9 mm, angenommen: 168·0 mm.

Serie III. Temperatur des Ölbades 214° C, $T_0 = 19°$ C.

Versuchs-Nr.	r	p_0	$p_{ber.}$	Ergebnisse und Bemerkungen
3	3·5	28	46·6	in 2′30″ keine Zündung
4	3·0	323	538	zündete nach 0′10″
1	3·4	436	727	„ „ 0′30″
2	3·0	534	890	„ „ 0′30″
5	3·0	616	1028	in 3′ keine Zündung

Untere Grenze liegt zwischen 46·6 und 538 mm.
Obere Grenze liegt zwischen 890·0 bis 1028 mm, angenommen: 959 mm.

Serie IV. Temperatur des Ölbades 169° C, $T_0 = 22°$ C.

Versuchs-Nr.	r	p_0	$p_{ber.}$	Ergebnisse und Bemerkungen
1	3·0	24	36	in 3′15″ keine Zündung
2	3·0	36	53·9	zündete nach 1′10″
3[1]	3·1	53	80	„ „ 0′14″
4[1]	3·1	75	113·1	„ „ 0′15″
5[1]	3·0	104	157	„ „ 0′12″
6[1]	3·1	126	190	„ „ 0′25″
7	3·0	150	224·5	„ „ 0′15″
9	3·1	192	288	in 3′ keine Zündung
8	2·95	245	367	„ 3′ „ „
10	3·0	323	484·5	„ 3′ „ „ [2]
11	3·0	623	934	„ 3′ „ „ [2]

Untere Grenze angenommen als 53·9 mm.
Obere Grenze liegt zwischen 224·5 bis 228 mm, angenommen: 256·2 mm.

[1] Temperatur der Einfüllung 20° C. [2] Zündete sofort mit der Spitze des Handgebläses nach Entfernung vom Ölbad.

Serie V. Temperatur des Ölbades 199° C, $T_0 = 24°$ C.

Versuchs-Nr.	r	p_0	$p_{ber.}$	Ergebnisse und Bemerkungen
1	3·1	25	39·7	in 3′ keine Zündung
2	3·2	38	60·4	zündete nach 2′ 40″
3	2·9	55	87·5	„ „ 0′ 19″
4	3·1	98	156	„ „ 0′ 12″
5	3·0	172	273	„ „ 0′ 18″
6	3·1	236	375	„ „ 0′ 20″, rote Flamme
7	3·0	279	443	„ „ 0′ 24″
8	3·1	315	500	„ „ 0′ 15″, hellrot, Schwefel abgeschieden
9	3·0	357	567	in 3′ keine Zündung [1]
10	3·1	430	683	„ 3′ „ „ [1]

Untere Grenze als 60 mm angenommen.
Obere Grenze liegt zwischen 500 bis 567 mm, angenommen: 533·5 mm.

Serie VI. Temperatur des Ölbades 184° C, $T_0 = 20°$ C.

Vor Ausführung der Versuche wurden die Rohre unter Vakuum erhitzt, nicht aber, wie gewöhnlich, ausgewaschen. Die Eigentümlichkeiten, die sich manchmal bemerkbar machen, sind vermutlich dadurch zu erklären.

Versuchs-Nr.	r	p_0	$p_{ber.}$	Ergebnisse und Bemerkungen
2	3·6	23	35·8	zündete nach 0′ 15″
3	3·0	38	59·2	„ „ 0′ 30″
1	2·8	65	101·5	„ „ 1′ 25″
4	3·2	173	270	in 2′ 15″ keine Zündung
5	3·1	193	301	zündete nach 0′ 48″, rote Flamme
6	3·1	232	362	„ „ 0′ 30″
7	3·0	245	382	in 3′ keine Zündung
8	3·1	295	460	„ 3′ „ „ [1]
9	3·0	404	630	„ 3′ „ „ [1]

Untere Grenze offenbar $< 35·8$ mm.
Obere Grenze liegt zwischen 362 bis 382 mm, angenommen: 372 mm.

Aus diesen Ergebnissen erhält man die Kurve Fig. 8, welche die Zündungsdruckgrenzen von $CS_2 : 3\,O_2$-Mischungen darstellt.

[1] Zündete sofort mit der Spitze des Handgebläses nach Entfernung vom Ölbad.

Über die Einflüsse der Gefässdimensionen, des Mischungsverhältnisses $CS_2 : O_2$ und den Zusatz fremder Gase sowie über die Produkte der Verbrennung wird später berichtet werden.

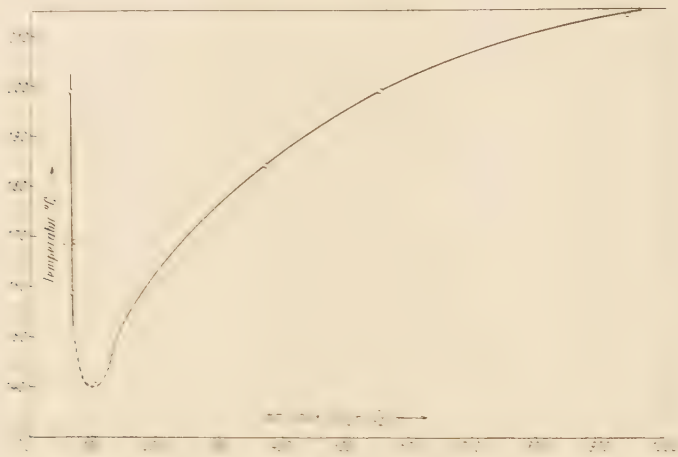

Fig. 8. Zündungsgrenze von $CS_2 : O_2$ 1:3 als Funktion von Druck und Temperatur.

Zusammenfassung.

Die thermische Reaktion zwischen Schwefelkohlenstoffdampf und Sauerstoff ist manometrisch untersucht worden. Unterhalb etwa 140° C in Glas- bzw. Quarzgefässen ist eine fast unmessbare kleine und offenbar an der Wand verlaufende Reaktion zu beobachten. Bei jeder Temperatur oberhalb etwa 140° C zündet das $CS_2 : 3\,O_2$-Gemisch zwischen zwei Druckgrenzen, ausserhalb derer nur die hier erwähnte kleine, langsame Druckänderung sich vollzieht. Der Übergang von der langsamen Reaktion zur explosiven Vereinigung ist an den beiden Grenzen scharf. Das Druckgebiet, in dem die Explosion erfolgt, erweitert sich mit steigender Temperatur.

Wenn man jedoch zwei vorher geheizte Strahlen, den einen aus CS_2, den anderen aus O_2, sich im wandfreien Raume kreuzen lässt, so ist vielleicht erst bei 290° C, aber jedenfalls nicht unterhalb 250° C, Zündung zu beobachten; während bei Berührung mit einem Glasstab von viel niedrigerer Temperatur eine Explosion eintritt.

Die kinetischen Verhältnisse dieses Prozesses sind offenbar den sogenannten „nichtstationären" Explosionen von Thompson und

Hinshelwood, und Semenoff und seinen Mitarbeitern vollkommen analog; nach Alyea und Haber ist die obere Druckgrenze die Grenze der Zündung durch die Wand, die untere die Grenze der Fortpflanzung der Entzündung im freien Gasraum. Diese ist mit den hier studierten Erscheinungen in Einklang.

Magnesiastaub verschiebt die untere Explosionsgrenze von verschiedenen Knallgasen zu höheren Prozentgehalten an brennbarem Gase und wirkt somit qualitativ ebenso, quantitativ aber schwächer als die Beigabe gasförmiger Antiklopfmittel zur explosibeln Gasmischung.

Die hier mitgeteilten Versuche gehen aus von der Erfahrung, dass Wasserstoff-Knallgas in engen Gefässen oder in solchen, die mit feinteiligem Gefässmaterial (Glas bzw. Quarz) gefüllt sind, erst bei erheblich höherer Temperatur explodiert als in weiten und leeren Gefässen. Diese Erfahrung lehrt, dass die Atome und Radikale, die die Träger der fortschreitenden Entzündung sind, an der Wandung, wenn sie dieselbe erreichen, zu einer Vereinigung gelangen, durch die sie für den Explosionsvorgang im Gase verloren gehen. Eine Anwendung davon machen wir, indem wir die Wirkung feinteiligen Staubes auf die Explosionsgrenze von Knallgasen überlegen und daraus die Erwartung herleiten, dass die Explosionsgrenzen enger als im staubfreien Gase gefunden werden.

Die Erscheinung wird, wenn sie sich nachweisen lässt, am ehesten mit besonders feinem Staube zu verwirklichen sein, der bei gegebenem Staubgewicht die grösste Oberfläche darbietet, sich am leichtesten schwebend erhält und bei gegebener Oberfläche zu seiner Miterhitzung nur einen geringen Wärmeaufwand verlangt, so dass die Flammentemperatur nicht in erheblicher Weise vermindert wird. Man kann zwei Ausführungsweisen des Versuches vornehmen. Einerseits kann man der explosiblen Gasmischung ein möglichst feinteiliges, hitzebeständiges Material beifügen, dessen Masse und Korngrösse man bestimmt, oder man kann eine gasförmige Metallverbindung, die als Antiklopfmittel wirksam ist, zu der explosiblen Mischung geben und es der Flamme überlassen, daraus den Staub beim Verbrennungsvorgang selber hervorzubringen. Beide Wege sind hier beschritten

worden. Der erste Weg hat den Vorzug, dass wir die Korngrösse des schwebenden Staubes näherungsweise feststellen können, während wir bei dem zweiten Weg über diesen Punkt im unklaren bleiben. Denn wenn wir etwa Eisencarbonyl zur Explosionsmischung zufügen und ein quantitativ abweichendes Ergebnis gegenüber der Zumischung von Magnesia feststellen, so wissen wir nicht, ob wir die stärkere Wirkung des Eisencarbonyls auf das Auftreten viel feinerer Primärteilchen oder auf ein verschiedenes Verhalten der Magnesiaoberfläche und der Eisenoberfläche gegenüber den auftreffenden Radikalen zu schieben haben.

Versuchsanordnung.

Das benutzte Verfahren bestand darin, dass ein langes, mit Wassermantel versehenes Glasrohr (*AB*, Fig. 1) von 60 mm Durchmesser und rund 120 cm Länge mit dem Versuchsgemisch gefüllt und am oberen Ende entweder durch einen kondensierten Funken oder durch eine offene Flamme entzündet wurde.

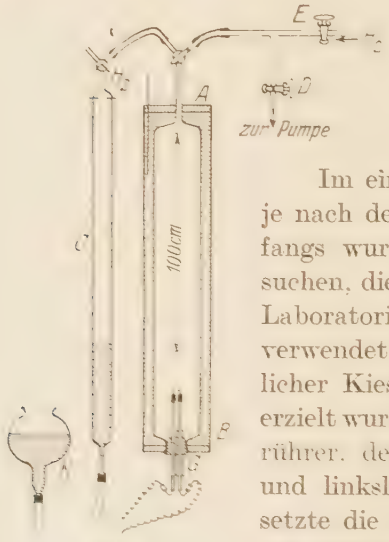

Fig. 1.

Im einzelnen gestaltete es sich verschieden, je nach dem Staub, der zugeführt wurde. Anfangs wurde in Übereinstimmung mit Vorversuchen, die Herr Dr. K. Quasebarth im gleichen Laboratorium ausgeführt hatte, Kieselsäurestaub verwendet, der durch Verrühren feinster käuflicher Kieselsäure in einem trocknen Luftstrom erzielt wurde. In der Kieselsäure ging ein Messingrührer, dessen Flügel abwechselnd rechtsläufig und linksläufig sich bewegten. Der Luftstrom setzte die gröberen Teile in einem Steigrohr ab. Die Strömungsgeschwindigkeit der Luft im Steigrohr und die Bewegungsgeschwindigkeit des Rührers liessen sich so abstimmen, dass die aus dem oberen Ende des Steigrohres austretende staubhaltige Luft ungefähr 2 mg Kieselsäure pro Liter in Gestalt eines Staubes mit sich führte, der sich sehr langsam absetzte.

Der Staubgehalt dieser Luft wurde durch eine kleine Cottrellsche Entstaubungseinrichtung bestimmt. Die Gewichtszunahme des vorher und nachher gewogenen Cottrell-Rohres in Verbindung mit der Angabe einer geeichten Gasuhr lieferte den Staubgehalt pro Liter Luft. Die Ungenauigkeit in der Staubmenge

machte $\pm 10\%$ aus. Der Wert lag zwischen 1·8 und $2{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$ und war im Mittel $2 \cdot 10^{-3}$ g im Liter. Bei stärkerem Absinken wurde das Rührgefäss mit neuer Kieselsäure beschickt. Zum Versuch wurde an Stelle des kleinen COTTRELL-Apparates die Zuführungsöffnung des Explosionsgefässes gebraucht (Fig. 1). Das Explosionsrohr hatte etwas mehr als 3 Liter Inhalt. Es ist am einen Ende entweder mit einem Gummistopfen G versehen, durch welchen zwei Aluminiumelektroden L hindurchgeführt sind, oder mit einem Schliff verschlossen, durch welchen Zuführungen aus Platindraht durchgeschmolzen sind. Am anderen Ende befindet sich ein Dreiweghahn, welcher die Zuführung abgemessener Mengen des brennbaren Gases aus der Bürette C erlaubt, während auf der anderen Seite der Gasinhalt bei D durch die Pumpe abgesogen oder C von E aus gefüllt werden kann. Die Beschickung des Versuchsgefässes AB geschah entweder mit der staubhaltigen Luft oder mit gewöhnlicher staubfreier trockner Luft bei geöffnetem Verschluss G; dann wurde ebenfalls bei geöffnetem Verschluss G am oberen Ende das gemessene brennbare Gas gesättigt mit H_2O-Dampf von gewöhnlicher Temperatur von C her mittels der Niveaukugel K hineingeführt. Die Vermischung erfolgte durch Schütteln mit Hilfe zweier Celluloidschälchen im Gasraum, nachdem der Verschluss wieder hergestellt war. Zum Zweck der Zündung wurde das Gefäss mit dem Ende bei G nach oben gestellt und entweder ein kondensierter Funke zwischen den Elektroden erzeugt oder der Verschluss bei G vorübergehend entfernt und eine lange, dünne Leuchtgasflamme, die aus einer Kapillaröffnung brannte, vorübergehend eingesenkt. Zwischen beiden Verfahren zeigte sich im Ergebnis kein wesentlicher Unterschied.

Bei der Benutzung von Brennstoffen, die wie Hexan, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig waren, aber so niedrig siedeten, dass sie bei Einbringen als Flüssigkeiten im Explosionsgefäss sofort in Dampf übergingen, wurde die kleine erforderliche Menge flüssig mit Hilfe einer Kapillarpipette mit sehr feiner Spitze in den Explosionsraum gebracht.

Spätere Versuche wurden statt mit SiO_2-Staub mit MgO-Staub ausgeführt. Der MgO-Staub wurde durch Verbrennung eines Stückes feinen Magnesiumdrahtes erzeugt, der mit einer Pinzette gefasst, unter der geöffneten Mündung des Versuchsgefässes AB bei G entzündet und sofort nach erfolgter Zündung bei G in das Versuchsgefäss AB so tief, als es die Pinzette erlaubte, eingeschoben wurde. Der Draht verbrannte unter Hinterlassung einer Asche, die in einer Reihe gesonderter Versuche nach ihrem Gewicht bestimmt und als ein hälftiges Gemisch von Mg und MgO angesehen wurde. Wir rechnen weiterhin mit dieser Schätzung wie mit einer exakten Bestimmung.

Die Daten sind die folgenden:

Gewicht von	175·5 cm	Mg-Draht	= 0·5571 g
angewandt	5 cm	Mg-Draht	= 0·01585 g
z. B.	10 cm	Mg-Draht	= 0·0317 g

0·3100 g Mg-Draht in verschiedenen Portionen verbrannt ergaben 0·1719 g Asche, die Asche angenommen als 50% Mg und 50% MgO enthält

$$\left(0{\cdot}08595+\frac{0{\cdot}0859\cdot 24}{40}\right)\text{g}=0{\cdot}13745\text{ g }Mg$$

so dass der Bruchteil des MgO, welcher in Staubform sich dem Inhalt des Versuchsgefässes beimengt, ausmacht

$$100\,\frac{0{\cdot}3100-0{\cdot}13745}{0{\cdot}31}=55{\cdot}6\%.$$

Die im Einzelversuch meist verwandten 5 oder 10 cm Draht liefern also

$$\frac{0{\cdot}0159\cdot 0{\cdot}556\cdot 40}{24}=14{\cdot}75\cdot 10^{-3}\text{ g }MgO$$

bzw.

$$\frac{0{\cdot}0318\cdot 0{\cdot}556\cdot 40}{24}=29{\cdot}5\cdot 10^{-3}\text{ g }MgO.$$

Damit folgt in Verbindung mit dem Gefässinhalt von 3·03 Liter eine Staubmenge von $4{\cdot}855\cdot 10^{-3}$ g/Liter bzw. $9{\cdot}71\cdot 10^{-3}$ g/Liter. Gleichzeitig mit dieser Staubbeimengung erfolgt eine Verminderung des Sauerstoffs bzw., da der Druck gleich bleibt, eine relative Vermehrung des Stickstoffs in der Versuchsluft. Die Zumischung des brennbaren Gases erfolgt erst nach der Erzeugung des MgO-Staubes. Auf 30 mg Staub (MgO) gehen 7 cm³ O_2 von Zimmertemperatur aus dem Gas an das Magnesium über. Diese Veränderung ist, wie sich aus Beobachtungen von Eitner[1]) ergibt, ohne merklichen Einfluss auf die Explosionsgrenze.

Die Beschaffenheit des Staubes, dessen Gewichtsmenge pro Liter auf diese Weise ermittelt war, wurde auf ultramikroskopischem Wege mit einer Vorrichtung untersucht, die von Prof. Regener für diesen Zweck vor einer Reihe von Jahren im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie geschaffen worden war. Die Vorrichtung gibt die Grössenverteilung von Staubteilchen mit Hilfe einer doppelten Abschätzung, die sich einerseits auf die Zahl der Teilchen in einem okularmikrometrisch bestimmten Bruchteil des Fallraums und andererseits auf deren Vertikalgeschwindigkeit im Gesichtsfeld richtet. Den Zusammenhang der Teilchengrösse mit jedem einzelnen Werte der Vertikalgeschwindigkeit gewinnt man durch die bekannte Formel von Stokes-Cunningham. Dabei wird die Kugelgestalt der Teilchen und die normale Dichte der Magnesia (3·22) vorausgesetzt.

Die folgenden Zahlenreihen geben zunächst die Grössenklassen, in welche die Teilchen eingeordnet wurden:

	Fallgeschwindigkeit cm/sec	Teilchen Radius $\times 10^5$ cm
Klasse I	0·0150[2])—0·0121	10·5—12·1
„ II	0·0121—0·00484	6·6—10·5
„ III	0·00484—0·003025	4·76—6·6
„ IV	$<$ 0·003025	$<$ 4·76

[1]) Paul Eitner, Habilitationsschrift, Karlsruhe 1902. Verlag R. Oldenbourg, München. [2]) Teilchen mit noch grösserer Fallgeschwindigkeit waren so selten, dass sie nicht berücksichtigt werden brauchten.

Die Verteilung des Staubes auf diese Grössenklassen wurde bei viel kleinen und bei viel grossen Teilchen ermittelt. Beide Ergebnisse und ihr Mittel seien angegeben:

	Viel kleine Teilchen %	Viel grosse Teilchen %	Mittel %
Klasse I	10	30	20
„ II	30	40	35
„ III	45	20	33
„ IV	15	10	12

Diese mittlere Verteilung bezieht sich auf Staubgehalte zwischen $4{\cdot}85 \cdot 10^{-3}$ g/Liter und $9{\cdot}7 \cdot 10^{-3}$ g/Liter. Wenn man mit dem Staubgehalt erheblich höher geht, so treten Koagulationserscheinungen während der Messdauer auf. Bei den späteren Versuchen zur Bestimmung des Staubeinflusses auf die Explosionsgrenzen hat sich andererseits ergeben, dass mit Vermehrung der Staubmenge von $4{\cdot}85 \cdot 10^{-3}$ g/Liter auf das Doppelte nur ein kaum merklicher Einfluss auf das Versuchsresultat verbunden war. Daraus folgt deutlich, dass der dichtere Staub gröber ist und es sind um dessentwillen alle Versuche über Veränderung der Explosionsgrenzen mit grösseren Staubmengen als $9{\cdot}7 \cdot 10^{-3}$ g/Liter verworfen worden.

Aus der mitgeteilten Verteilung des Staubes auf Grössenklassen lässt sich dann weiter für ein Staubgewicht von $9{\cdot}7 \cdot 10^{-3}$ g/Liter Gas die Zahl der Staubteilchen im Liter und die Gesamtoberfläche dieser Staubteilchen mit Annäherung berechnen. Bezeichnen wir die Gesamtzahl mit N und die Oberfläche dieser N-Teilchen mit O, so können wir ansetzen

$$\frac{4}{3} \cdot 10^{-15}\, N\,(930 + 704 + 198{\cdot}5 + 41{\cdot}7) = 9{\cdot}7 \cdot 10^{-3}.$$

Die Gleichung gibt links die Masse der vier Teilchengruppen, rechts die Gesamtmasse aller Teilchen. In jeder Teilchengruppe ist die Masse der Teilchen, die als kugelförmig angesehen werden, $\frac{4}{3}\, r^3\, d \cdot P \cdot N$, wo r das Mittel aus den Grenzradien der Klasse (z. B. für Klasse I das Mittel aus $12{\cdot}1$ und $10{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ cm, also $11{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$ cm), d die Dichte, P das auf der vorigen Seite mitgeteilte Mittel aus der Verteilung auf die vier Grössenklassen (also z. B. für Klasse I $^{20}/_{100}$) N die unbekannte Anzahl aller Staubteilchen ist, die sich im Liter befinden. Die Teilchenzahl N des Staubes im Liter des Versuchsgases folgt zu

$$N = 1{\cdot}25 \cdot 10^{9}.$$

Für die Gesamtoberfläche O dieser N-Teilchen gilt dann näherungsweise ebenso $O = 4\, N\, (r^2\, P)$ also

$$O = 4 \cdot 10^{-10} \cdot 1{\cdot}25 \cdot 10^{9}\,(25{\cdot}5 + 25{\cdot}6 + 10{\cdot}78 + 2{\cdot}72) = 101{\cdot}5 \text{ cm}^2 \text{ pro Liter.}$$

Der Kieselsäurestaub ist auf dieselbe Weise wie der Magnesiumoxydstaub untersucht worden. Er war gröber, denn er enthielt nur einen sehr kleinen Anteil von Teilchen, deren Durchmesser kleiner als 10^{-4} cm war. Wir teilen diese Messungen am Kieselsäurestaub nicht mit, da die massgeblichen Resultate mit dem Magnesiastaub erhalten wurden.

Bei den Versuchen mit Kieselsäurestaub im Betrage von rund $2 \cdot 10^{-3}$ g/Liter bei einem an der unteren Explosionsgrenze stehenden Wasserstoff-Luftgemisch, die als Vorversuche anzusehen sind, wurde eine Verschiebung der mit staubfreier Luft ermittelten unteren Explosionsgrenze von 9·4% Wasserstoff auf 9·55% beobachtet. Diese Verschiebung um 0·15% lag stets in derselben Richtung. Der Wärmebedarf für die Erhitzung des Staubes auf die Verbrennungstemperatur des Gases an der Explosionsgrenze bleibt um rund eine Grössenordnung hinter der Mehrerzeugung von Wärme zurück, die mit dem Übergang von 9·4% H_2 zu 9·55% H_2 im Gasgemisch verbunden ist.

Benzol- Luft- und Äther-Luftgemische liessen bei dem gleichen Staubgehalt der Luft keine Verschiebung der unteren Explosionsgrenze finden.

Um grössere Effekte mit dem Staub zu erzielen, wurde dann zu dem Magnesiastaub übergegangen, dessen Herstellung schon beschrieben worden ist. Diese Versuche sind als die Hauptversuche zu betrachten.

Versuche mit Magnesiastaub.

Wasserstoff-Luftgemische:

Untere Explosionsgrenze. Gefässvolumen 3030 cm³. Temperatur 16° C. Barometer 77·6 cm.

	Wasserstoff %	g Staub · 10^3 im Gesamtvolumen	Ergebnis
		Serie A	
1	9·65	0	Explosion
2	9·6	0	„
3	9·48	0	„
4	9·45	0	„
5	9·45	0	keine Explosion
6	9·45	0	„ „

	Wasserstoff %	g Staub · 10^3 im Gesamtvolumen	Ergebnis
		Serie B	
1	9·6	0	Explosion
2	9·48	0	„
3	9·4	0	„
4	9·35	0	keine Explosion
5	9·85	29·5	Explosion
6	9·85	29·5	„
7	9·87	29·5	keine Explosion
8	9·75	29·5	Explosion
9	9·72	29·5	keine Explosion
10	9·70	29·5	„ „
11	9·60	29·5	„ „
12	9·45	0	„ „
13	9·57	0	Explosion
14	9·85	14·75	„
15	9·75	14·75	keine Explosion
16	9·65	14·75	„ „
17	9·55	14·75	„ „
18	9·60	0	Explosion

Diese Versuche, die mit Flammenzündung gemacht wurden, ergeben für die untere Explosionsgrenze, dass 29·5 mg Staub in 3·03 Liter die Grenze von 9·45 % H_2 auf 9·75 % H_2 hinaufrücken, so dass mit $9{\cdot}73 \cdot 10^{-3}$ g Staub pro Liter eine Veränderung der Grenze um 0·3 % H_2 festgestellt ist.

Eine Durchrechnung der Verschiebung des Grenzgehaltes an H_2, die der Bedingung genügen würde, die Miterhitzung des Staubes auf die Verbrennungstemperatur in staubfreier Luft zu leisten, führt auf die viel kleinere Verschiebung von 0·09 %.

Die Versuche mit Funkenzündung ergaben im wesentlichen dasselbe. Bei ihnen wurde zugleich eine Information über den Einfluss des Druckes gesucht. Es ergab sich für den Grenzgehalt des H_2 in demselben Versuchsgefäss bei Funkenzündung unter sonst gleichen Verhältnissen:

1. atm. Druck, staubfreie Luft . . . . . $H_2 = 9{\cdot}35\,\%$
2. atm. Druck, $29 \cdot 10^{-3}$ g Staub in 3·03 Liter Versuchsraum . . . . . $H_2 = 9{\cdot}55\,\%$
3. $^1/_2$ Atm. Druck, staubfreie Luft . . . . $H_2 = 10{\cdot}6 - 10{\cdot}7\,\%$
4. $^1/_2$ Atm. Druck, $14{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$ g Staub in 3·03 Liter Versuchsraum . . . . . $H_2 = 11{\cdot}0\,\%$.

Die Sicherheit der Grenzwerte ist bei diesem niedrigeren Druck von $^1/_2$ Atm. etwas kleiner als bei gewöhnlichem Druck, weil die Druckabhängigkeit erheblich ist. Versuche, die Verschiebung der Explosionsgrenze bei Verwendung von Sauerstoff statt von Luft zu ermitteln, ergaben kein Resultat, weil die Verbrennung des Magnesiumdrahtes im Sauerstoff keinen brauchbaren Staub lieferte. Die Heftigkeit des Verbrennungsvorganges liefert vorzugsweise grobe Schlacke.

Dass die beobachtete Verschiebung der Explosionsgrenze einem tatsächlichen hemmenden Effekt des Staubes auf den Vorgang der Fortpflanzung zuzuschreiben ist, wird durch Versuche bestätigt, in denen nicht der Eintritt der Explosion, sondern die Geschwindigkeit der Explosionsflamme in Funktion des Wasserstoffgehaltes gemessen wurde. Diese Daten werden später mitgeteilt.

Kohlenoxyd-Luftgemische:

Untere Explosionsgrenze. Gefässvolumen 3030 cm³. Gewöhnlicher Druck. Zimmertemperatur. Entzündung mit einer Leuchtgasflamme.

Kohlenoxyd %	g Staub · 10^3 im Gesamtvolumen	Ergebnis		Kohlenoxyd %	g Staub · 10^3 im Gesamtvolumen	Ergebnis
Serie A				Serie B		
18·05	0	Explosion	1	17·24	0	Explosion
17·7	0	„		17·17	0	„
17·4	0	„		16·97	0	„
17·2	0	„		16·85	0	„
17·05	0	„		16·75	0	keine Explosion
16·75	0	„				
16·62	0	keine Explosion	2	17·45	29·5	Explosion
16·6	0	„ „		17·39	29·5	keine Explosion
16·6	0	„ „		17·15	29·5	„ „
16·5	0	„ „		17·05	29·5	„ „
15·95	0	„ „				

	Kohlenoxyd %	g Staub · 10^3 im Gesamtvolumen	Ergebnis
	Serie C		
1	16·93	0	Explosion
	16·70	0	„
	16·5	0	keine Explosion
2	17·35	29·5	Explosion
	17·1	29·5	keine Explosion

Die Grenze, die ohne Staub bei 16·7 % Kohlenoxyd liegt, wird mit $29{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$ g Staub (pro 3·03 Liter) bis 17·3 % verschoben.

H_2-Knallgas	CO-Knallgas
relative Verschiebung	relative Verschiebung
$\frac{0{\cdot}3}{9{\cdot}4} = 0{\cdot}032.$	$\frac{0{\cdot}6}{16{\cdot}7} = 0{\cdot}036.$

Die Erwärmungswärme des Staubes fällt hier beim CO-Knallgas gegenüber der Mehrerzeugung von Wärme durch die vom Staub bedingte Verschiebung der unteren Explosionsgrenze ganz ausser Betracht.

Äthylen-Luftgemische:

Untere Explosionsgrenze. Gefässvolumen 3030 cm³. Gewöhnlicher Druck. Zimmertemperatur. Entzündung mit einer Leuchtgasflamme.

	Äthylen %	g Staub · 10^3 im Gesamtvolumen	Ergebnis		Äthylen %	g Staub · 10^3 im Gesamtvolumen	Ergebnis
			Serie A				
1	3·66	0	Explosion	2	3·82	29·5	Explosion
	3·63	0	„		3·81	29·5	„
	3·59	0	„		3·80	29·5	keine Expl.
	3·52	0	„		3·78	29·5	Explosion
	3·52	0	keine Expl.		3·76	29·5	keine Expl.
	3·48	0	„ „		3·72	29·5	„ „
	3·46	0	Explosion		3·69	29·5	„ „
					3·66	29·5	„ „
					3·62	29·5	„ „
					3·55	29·5	„ „

Die Explosionsgrenze bei staubfreier Luft dürfte bei 3·45 bis 3·50 % gelegen sein. Sie wird durch den Staub auf 3·75 % bis 3·80 %, also um 0·3 %, verschoben.

Mit Gemischen von Methan und Luft (Grenze 6·1 % CH_4) wurde keine Verschiebung der Grenze beobachtet. Mit Benzol-Luftgemischen, die bei 1·30 bis 1·34 Volumproz. Benzoldampf ihre untere Explosionsgrenze zeigten und $29{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$ g Staub pro 3·03 Liter schien eine kleine Verschiebung der Grenze zu höheren Werten wahrscheinlich. Der Betrag ging aber nicht mit voller Sicherheit über die Fehlergrenze hinaus. Dasselbe war bei Luft-Äther der Fall, wo die untere Explosionsgrenze bei 2·1 bis 2·2 Volumproz. Äther lag.

Die Versuche ergeben das übereinstimmende Bild einer merklichen, wenn auch kleinen Verschiebung des Gehaltes an brennbarem Gas zu höheren Werten an der unteren Explosionsgrenze durch die Gegenwart von feinteiligem Staub. Die Verschiebung ist bei Kohlenoxyd ihrem absoluten Werte nach am grössten, während sie beim Äthylen den grössten Bruchteil des Grenzgehaltes ausmacht.

Zum Verständnis der Erscheinung wird man zu beachten haben dass die kettenbrechende Wirkung der Staubteilchen sich in einem Temperaturgebiet äussert, welches an der fortschreitenden Flammenfront erheblich unter der Maximaltemperatur des Verbrennungsvorganges besteht. Dass die Staubteilchen nachher in der Flamme zum hellen Glühen kommen, so dass sie zündfähig und nicht mehr zündhemmend sind, ist offenbar belanglos, da der Zündvorgang abgelaufen ist, ehe sie diese Temperaturen erreichen.

Nach dem Augenschein koagulieren die Staubteilchen beim hellen Erglühen zu gröberen Partikeln, die man beim Fortschritt der Flamme durch den Explosionsraum herabfallen sieht.

Diese Resultate gaben Anlass zu den im folgenden mitgeteilten Versuchen über die Flammengeschwindigkeit in der Nähe der Explosionsgrenze mit oder ohne Staubzusatz. Wenn der Staub die Fortpflanzung der Entzündung erschwert und dadurch die Explosionsgrenze hinaufrückt, so wird er die Geschwindigkeit herabsetzen, mit der die Flamme den Explosionszylinder durchläuft. Diese Versuche wurden mit H_2-Luft- und CO-Luftmischungen in derselben Versuchseinrichtung mit Funkenzündung ausgeführt. Die Geschwindigkeit der Flamme wurde aus der Zeit beurteilt, die die Flamme brauchte, um den Raum zwischen zwei aussen am Explosionszylinder in 100 cm Abstand angebrachten Strichmarken zu durchlaufen.

Wasserstoff-Luftgemische:

Untere Explosionsgrenze. Gewöhnlicher Druck. Zimmertemperatur. Funkenzündung. x = keine Explosion.

Wasserstoff %	t sec	Geschwindigkeit cm/sec	Wasserstoff %	t sec	Geschwindigkeit cm/sec
A. Ohne Staub			B. Mit Staub $9{\cdot}6 \cdot 10^{-3}$ g/Liter		
11·1	2·2	45·5	11·05	2·6	38·4
10·4	2·4	41·6	10·41	2·75	36·5
9·81	2·9	34·4	9·79	3·2	31·3
9·8	2·85	35·2	9·61	x	x
9·47	3·75	26·7			
9·1	x	x			

Die verzögernde Wirkung des Staubes auf die Fortpflanzung der Flamme ist hier ebenso deutlich wie im nachstehenden Falle des Kohlenoxyds, doch ist der Verlauf der Zahlen nicht so deutlich geradlinig wie dort. Indessen ist die Zahl der Versuche mit Wasserstoff nicht ausreichend, um speziellere quantitative Schlüsse zu erlauben.

Kohlenoxyd-Luftgemische:

Untere Explosionsgrenze. Gewöhnlicher Druck. Zimmertemperatur. Funkenzündung. x = keine Explosion.

Kohlenoxyd %	t sec	Geschwindigkeit cm/sec	Kohlenoxyd %	t sec	Geschwindigkeit cm/sec
A. Ohne Staub					
19·45	3·6	27·7	17·2	7·4	13·5
19·0	3·8	26·3	17·0	7·5	13·3
18·8	4·0	25·0	16·95	7·5	13·3
18·35	4·8	20·8	16·95	8·0	12·5
18·0	5·6	14·8	16·85	8·3	12·0
17·9	5·3	18·8	16·8	x	x
17·7	6·1	16·4	16·75	x	x
17·4	6·9	14·5			

Kohlenoxyd %	t sec	Geschwindigkeit cm/sec
B. Mit Staub (MgO) $29·5 \cdot 10^{-3}$ g, d. h. $9·7 \cdot 10^{-3}$ g/Liter		
19·6	4·8	20·8
18·65	4·75	21·0
(18·65	5·4	18·5
17·95	6·2	16·15
17·7	6·7	14·9
17·3	7·4	13·5
17·25	7·5	13·3
17·2	x	x

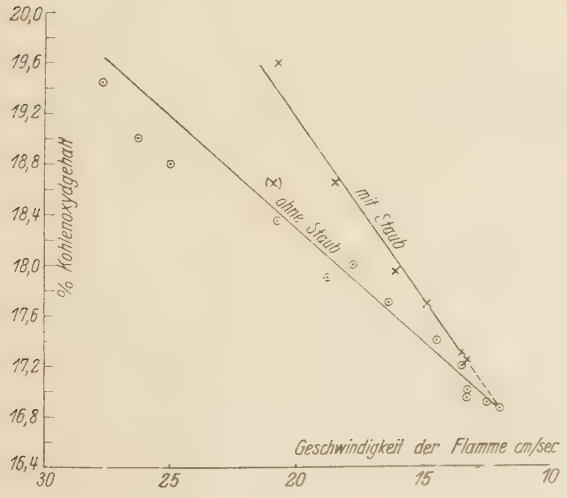

Fig. 2.

Die graphische Darstellung (Fig. 2) zeigt, dass die Geschwindigkeiten der Flamme, dargestellt als Funktion des prozentigen *CO*-Gehaltes mit und ohne Staub im Gasgemisch, durch zwei gerade Linien gegeben wird, die zu demselben Punkt, nämlich zu dem Geschwindigkeitswert 12 cm/sec bei dem Prozentgehalt $P = 16{\cdot}8\,\%$ konvergieren. Die Geschwindigkeit im staubfreien Gemisch ist stets höher, und der Unterschied wächst mit zunehmendem Prozentgehalt an Kohlenoxyd. Dieser Sachverhalt ist geeignet, die in der Verschiebung der Explosionsgrenze zum Ausdruck kommende Staubwirkung sehr zu verdeutlichen.

Versuche mit Eisencarbonylzusatz.

In diesem Falle ist die Möglichkeit offen, die beim Staub durch die Koagulation eng begrenzt ist, zu höheren Werten des Zusatzes zu gehen.

Serie A. Untere Grenze[1]).

Temperatur 18° C. Barometer 75·5 cm. Volumen 3590 cm³.

	Kohlenoxyd %	Flammengeschwindigkeit cm/sec	Ergebnis
A. Blindversuche	17·55	16·67	Explosion
	17·5	16·67	„
	17·27	14·3	„
	17·0	12·2	„
	16·95	11·9	„
	16·7	—	keine Explosion
B. 0·0075 cm³ flüssiges Eisencarbonyl	18·15	11·5	Explosion
	18·1	—	keine Explosion
	18·08	10·9	Explosion
	17·8	—	keine Explosion
	17·8	—	„ „
	17·55	—	„ „
C. 0·019 cm³ flüssiges Eisencarbonyl	19·1	10·75	Explosion
	18·95	—	keine Explosion
	18·7	—	„ „
	18·12	—	„ „
D. 0·10 cm³ flüssiges Eisencarbonyl	20·8	9·2	Explosion
	20·2	9·1	„
	19·45	—	keine Explosion

[1]) Die Blindversuche waren unter die anderen beliebig eingestreut.

Die Grenze war in carbonylfreiem Gas, wie früher bestimmt, 16·7%. Mit 0·0075 cm³ flüssigem Eisencarbonyl wurde sie bis 18·0% verschoben, mit 0·019 cm³ Carbonyl reicht die Verschiebung bis 19·0% und mit 0·10 cm³ Carbonyl bis etwa 19·8%.

Wie ersichtlich, hat Carbonyl einen beträchtlichen hemmenden Einfluss, der mit der Carbonylmenge steigt, aber langsamer wächst als die Carbonylmenge selbst.

0·0075 cm³ flüssiges Eisencarbonyl (Dichte 1·3) bei 15° C und 755 mm geben 1·19 cm³ Carbonyldampf, der bei Zersetzung 0·0028 g Eisen und 5·95 cm³ Kohlenoxyd erzeugt.

In gleicher Weise gibt 0·019 cm³ flüssiges Eisencarbonyl 3·01 cm³ Dampf (0·0071 g Eisen und 15·05 cm³ Kohlenoxyd).

Ebenso gibt 0·10 cm³ flüssiges Eisencarbonyl 15·9 cm³ Dampf (0·037 g Eisen und 79·5 cm³ Kohlenoxyd).

Die Versuche wurden wiederholt. Die Ergebnisse waren:

0·05 cm³ flüssiges Carbonyl verschob die Grenze von 16·75 bis 19·2%.

0·02 cm³ flüssiges Carbonyl verschob die Grenze von 16·75 bis 18·85%.

Die Resultate sind in guter Übereinstimmung untereinander. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Flamme an der Explosionsgrenze ist bei staub- und carbonylfreier Flamme etwa 12 cm/sec, bei staubhaltiger und carbonylfreier Flamme ein wenig grösser, bei staubfreier, aber carbonylhaltiger Flamme etwas kleiner, aber in allen drei Fällen wenig verschieden.

Serie B. Obere Grenze[1]).

Temperatur 19·5° C. Barometer 77·1 cm. Volumen 3275 cm³. Messmarken für die Geschwindigkeitsmessung in 100 cm Abstand. Füllung des Gefässes bei Benutzung staubfreier, trockner Luft durch Auspumpen der Luft bis zu dem durch die gewollte Zusammensetzung vorgeschriebenen Minderdruck und anschliessende Auffüllung mit feuchtem *CO* bis zu atmosphärischem Druck.

Füllung des Gefässes bei Benutzung staubhaltiger Luft durch vollständiges Auspumpen, Einlassen feuchten *CO* bis zu dem geeigneten Teildruck und Auffüllen mit trockner, staubhaltiger Luft bis zum atmosphärischen Druck.

	Kohlenoxyd %	Luft %	Flammengeschwindigkeit cm/sec	Ergebnis
A. Blindversuche	75·2	24·8	—	keine Explosion
	71·0	29·0	—	„ „
	70·7	29·3	—	„ „
	70·7	29·3	—	„ „
	69·1	30·9	—	„ „
	67·8	32·2	langsam	Explosion
	66·9	33·1	26·8	„
	65·45	34·55	33·3	„
	63·4	36·6	50·0	„

[1]) Blindversuche wurden, wie gewöhnlich, unter die anderen Versuche beliebig verteilt.

	Kohlenoxyd %	Luft %	Flammengeschwindigkeit cm/sec	Ergebnis
B. 0·081 cm³	62·5	37·5	—	keine Explosion
flüssiges	58·7	41·3	—	„ „
Eisen-	46·5	53·5	—	„ „
carbonyl	40·1	59·9	13·3	Explosion

Die obere Grenze von 70·0 % Kohlenmonoxyd wurde mit 0·081 cm³ flüssigem Eisencarbonyl bis 43·3 % verschoben.

Wasserstoff-Luftgemische.

Serie A. Untere Grenze.

Temperatur 18° C. Barometer 76 cm. Volumen 3550 cm³. Messmarken zur Geschwindigkeitsmessung in 100 cm Abstand.

	Wasserstoff %	Flammengeschwindigkeit cm/sec	Ergebnis
A. Blindversuche	10·21	45·5	Explosion
	9·85	schnell	„
	9·58	„	„
	(9·58	—	keine Explosion)
	9·38	schnell	Explosion
	9·3	—	keine Explosion
	9·3	langsam	Explosion
	9·3	„	„
	9·3	„	„
	9·25	„	„
	9·2	—	keine Explosion
	8·87	—	„ „
B. 0·1 cm³ flüssiges	9·9	sehr schnell	Explosion
Eisencarbonyl	9·62	langsam	„
	9·54	—	keine Explosion
	9·29	—	„ „
C. 0·20 cm³ flüssiges	9·98	—	„ „
Eisencarbonyl	10·2	langsam	Explosion
D. 0·0094 cm³ flüssiges	9·85	—	„
Eisencarbonyl	9·35	—	keine Explosion

Der Einfluss ist hier nicht so ausgeprägt wie bei dem Fall des Kohlenoxyds. Die Grenze von 9·25 % Wasserstoff[1]) wird mit 0·10 cm³ flüssigem Eisencarbonyl bis 9·58 % verschoben, mit 0·20 cm³ flüssigem Eisencarbonyl bis 10·05 %.

[1]) Es ist nicht aufgeklärt worden, welche Umstände hier die Explosionsgrenze etwas niedriger als früher finden liessen.

Serie B. Obere Grenze.

Temperatur 19° C. Barometer 77·1 cm³. Volumen 3275 cm³.
Füllung wie bei *CO* angegeben.

	Wasserstoff %	Luft %	Flammengeschwindigkeit cm/sec	Ergebnis
A. Blindversuche	71·5	28·5	—	keine Explosion
	67·8	32·2	langsam	eben explodiert
	65·5	34·2	„	Explosion
	62·9	37·1	schnell	„
	59·25	40·75	„	„
B. 0·081 cm³ flüssiges Eisencarbonyl	62·5	37·5	—	keine Explosion
	58·75	41·25	—	„
	58·6	41·4	—	„
	46·75	43·25	25·0	Explosion

Die obere Grenze der Explosion von H_2-Luftgemischen wird durch Zusatz von 0·08 cm³ flüssigem Eisencarbonyl von 67·8 bis etwa 52·0% verschoben.

Äthylen-Luftgemische.

Serie A. Untere Grenze.

Temperatur 18° C. Barometer 76·5 cm³. Volumen 3300 cm³.

	Äthylen %	Flammengeschwindigkeit cm/sec	Ergebnis
A. Blindversuche	3·94	37·5	Explosion
	3·92	34·1	„
	3·82	25·8	„
	3·70	23·4	„
	3·49	15·95	„
	3·35	—	keine Explosion
B. 0·1 cm³ flüssiges Eisencarbonyl	3·75	11·7	Explosion
	3·65	10·85	„
	3·50	9·87	„
	3·42	sehr langsam	„
C. Blindversuche	3·63	18·3	„
	3·33	-	keine Explosion
	3·30	9·87	Explosion
	3·03	—	keine Explosion
D. 0·1 cm³ flüssiges Eisencarbonyl	3·69	11·7	Explosion
	3·62	10·7	„
	3·47	7·97	„
	3·03	—	keine Explosion

Serie B. Untere Grenze.

Temperatur 18·5° C. Barometer 75·5 cm. Volumen 3300 cm³.

	Äthylen %	Flammengeschwindigkeit cm/sec	Ergebnis
A. Blindversuche	3·62	—	keine Explosion
	3·50	18·75	Explosion
B. 0·04 cm³ flüssiges Eisencarbonyl	3·82	14·15	„
	3·63	10·4	„
	3·57	—	keine Explosion
	3·47	—	„ „

Mit Äthylen-Luftgemischen wird die untere Grenze der Explosion (3·42 %) kaum beeinflusst, die Geschwindigkeit der Flamme in der Nähe der Explosionsgrenze aber vermindert.

Serie A. Obere Grenze.

Temperatur 18° C. Barometer 76·5 cm³. Volumen 3300 cm³.

	Äthylen %	Flammengeschwindigkeit cm/sec	Ergebnis
A. Blindversuche	15·2	—	keine Explosion
	15·0	—	„ „
	14·85	—	„ „
	14·6	7·8	Explosion
	14·3	8·82	„
	13·8	10·55	„
	13·55	11·9	„
	13·45	13·6	„
	13·02	17·0	„
	13·0	sehr schnell	„
	12·15	25·0	„
B. 0·1 cm³ flüssiges Eisencarbonyl	14·85	—	keine Explosion
	14·61	—	„ „
	14·25	—	„ „
	13·95	—	„ „
	13·55	—	„ .
	12·71	—	„ „
	12·12	7·15	Explosion

Serie B. Obere Grenze.

Temperatur 18·5° C. Barometer 75·5 cm³. Volumen 3300 cm³.

	Äthylen %	Flammengeschwindigkeit cm/sec	Ergebnis
A. Blindversuche	14·61	—	Explosion
B. 0·04 cm³ flüssiges Eisencarbonyl	14·0	—	keine Explosion
	13·65	9·5	Explosion
	13·3	11·7	„

Die obere Grenze, die in Abwesenheit von Eisencarbonyl bei 14·7 % Äthylen liegt, wird mit 0·1 cm³ flüssigem Carbonyl bis 12·4 % Äthylen verschoben.

Methan-Luftgemische.

Serie A. Untere Grenze.

Temperatur 21° C. Barometer 76 cm³. Volumen 3300 cm³.

	Methan %	Flammengeschwindigkeit cm/sec	Ergebnis
A. Blindversuche	5·15	—	keine Explosion
	5·70	—	„ „
	6·05	—	„ „
	6·37	14·4	Explosion
	6·40	15·95	„
	6·42	15·6	„
	6·69	12·88	„
B. 0·1 cm³ flüssiges Eisencarbonyl	6·35	—	keine Explosion
	6·70	—	„ „
	6·97	—	„ „
	7·30	—	„ „
	7·57	8·6	Explosion
	7·91	9·9	„
C. 0·05 cm³ flüssiges Eisencarbonyl	6·66	—	keine Explosion
	6·75	7·8	Explosion
	7·0	9·15	„

Die untere Grenze der Explosion von Methan-Luftgemischen liegt bei 6·2 % Methan.

In Anwesenheit von 0·1 cm³ flüssigem Eisencarbonyl, enthaltend 0·037 g Eisen und 79·5 cm³ Kohlenoxyd, wird diese Grenze bis 7·43 % verschoben; mit 0·05 cm³ Eisencarbonyl, enthaltend 0·018 g Eisen und 40 cm³ Kohlenoxyd, wird sie bis 6·7 % verschoben.

Serie B. Obere Grenze.

Temperatur 18° C. Barometer 76·5 cm³. Volumen 3300 cm³.

	Methan %	Flammengeschwindigkeit cm/sec	Ergebnis
A. Blindversuche	13·35	—	keine Explosion
	13·1	—	„ „
	12·85	17·95	Explosion
	12·7	sehr schnell	„
	12·58	27·7	„
	12·11	30·0	„
B. 0·05 cm³ flüssiges Eisencarbonyl	11·52	—	keine Explosion
	11·20	—	„ „
	10·95	10·15	Explosion
C. 0·10 cm³ flüssiges Eisencarbonyl	12·1	—	keine Explosion
	11·42	—	„ „
	10·91	—	„ „
	10·65	—	„ „
	10·31	8·35	Explosion

Die obere Grenze der Explosion von Methan-Luftgemischen liegt bei 12·97 % Methan.

In Anwesenheit von 0·05 cm³ flüssigem Eisencarbonyl, enthaltend 0·018 g Eisen und 40 cm³ Kohlenoxyd, wird diese Grenze bis 11·08 % verschoben; mit 0·10 cm³ flüssigem Eisencarbonyl, enthaltend 0·037 g Eisen und 79·5 cm³ Kohlenoxyd, bis 10·48 % Methan.

Hexan-Luftgemische.

Serie A. Untere Grenze.

Temperatur 18° C. Barometer 76·36 cm. Volumen 3300 cm³.

Dichte des Hexans 0·67.

	Flüssiges Hexan cm³	Hexandampf %	Flammengeschwindigkeit cm/sec	Ergebnis
A. Blindversuche	0·50	2·83	schnell	Explosion
	0·30	1·71	37·5	„
	0·25	1·42	35·7	„
	0·22	1·25	23·5	„
	0·21	1·195	—	keine Explosion
	0·20	1·14	12·20	Explosion
	0·20	1·14	—	keine Explosion

	Flüssiges Hexan cm³	Hexan-dampf %	Flammen-geschwindigkeit cm/sec	Ergebnis
B. 0·05 cm³	0·25	1·42	29·5	Explosion
flüssiges	0·22	1·25	10·0	„
Eisencarbonyl	0·215	1·22	—	keine Explosion
	0·210	1·195	—	„ „
C. 0·10 cm³	0·24	1·355	12·5	Explosion
flüssiges	0·235	1·33	10·7	„
Eisencarbonyl	0·230	1·30	—	keine Explosion

Die untere Grenze der Explosion von Hexan-Luftgemischen liegt bei 1·165 % Hexandampf.

In Anwesenheit von 0·05 cm³ flüssigem Eisencarbonyl, enthaltend 0·018 g Eisen und 40 cm³ Kohlenoxyd, wird diese Grenze bis 1·235 % Hexan verschoben; mit 0·10 cm³ flüssigem Eisencarbonyl bis 1·315 %.

Serie B. Obere Grenze.

Temperatur 18° C. Barometer 76·36 cm³. Volumen 3300 cm³.

	Flüssiges Hexan cm³	Hexan-dampf %	Flammen-geschwindigkeit cm/sec	Ergebnis
A. Blindversuche	0·50	2·83	sehr schnell	Explosion
	0·63	3·57	13·4	„
	0·64	3·62	—	keine Explosion
	0·65	3·67	—	„ „
B. 0·05 cm³	0·55	3·11	16·3	Explosion
flüssiges	0·58	3·28	16·65	„
Eisencarbonyl	0·60	3·39	—	keine Explosion
	0·60	3·39	—	„ „
C. 0·10 cm³	0·55	3·11	10·55	Explosion
flüssiges	0·56	3·165	9·4	„
Eisencarbonyl	0·57	3·22	11·0	„
	0·57	3·22	—	keine Explosion

Die obere Grenze der Explosion von Hexan-Luftgemischen liegt bei 3·6 % Hexandampf.

In Anwesenheit von 0·05 cm³ flüssigem Eisencarbonyl, enthaltend 0·018 g Eisen und 40 cm³ Kohlenoxyd, wird diese Grenze bis 3·33 % verschoben; mit 0·10 cm³ flüssigem Eisencarbonyl, enthaltend 0·037 g Eisen und 80 cm³ Kohlenoxyd bis 3·22 % Hexan.

Was die Art der Wirkung des Eisencarbonyls anlangt, so ist zu bemerken, dass in denjenigen Fällen, in denen die Funkenzündung

das ohne Eisencarbonylzusatz explosible Gemenge nicht zur Zündung bringt, dennoch in unmittelbarer Nähe der Funkenstrecke eine Flamme beobachtet wird, die sich offenbar unter der Wirkung der aus der Funkenstrecke empfangenen Energie ein kurzes Stück verbreitet, dann während eines Sekundenbruchteils still steht und verlöscht. Wo immer Verbrennung bei Anwesenheit von Eisencarbonyl eintritt, beobachtet man im Rauchgas und dementsprechend nach dem Versuch an der Gefässwand, dass das Eisen des Carbonyls in gelbes Eisenoxyd übergegangen ist. Es ist nicht von vornherein klar, ob die hemmende Wirkung des Eisencarbonyls von dem unzersetzten Molekül der Verbindung ausgeht oder von den Teilchen des Metalls oder seines Oxyds, die nach der Zersetzung auftreten. Die grösste Wirksamkeit des Eisencarbonyls haben wir im Falle des Kohlenoxydknallgases an der unteren Explosionsgrenze beobachtet, wo 7·5 mm^3 flüssiges Eisencarbonyl entsprechend 2·8 mg Eisen im Explosionsraum oder rund 0·8 mg Eisen im Liter eine Verschiebung der Explosionsgrenze von 16·7 % Kohlenoxyd auf 18·0 % Kohlenoxyd bewirkten. Die Hälfte dieser Verschiebung haben wir mit der zehnfachen Menge von Magnesiastaub beobachtet. Der Unterschied von einer bis zwei Grössenordnungen in der Wirksamkeit kann von der Oberflächenausbildung herrühren, indem der aus dem Eisencarbonyl entstehende Staub im Moment der Bildung erheblich feiner als die von uns zugesetzte Magnesia sein kann. Der Magnesiastaub ist, wie wir gezeigt haben, aus Teilchen gebildet, die an Mittel etwas weniger als $1 \cdot 10^{-4}$ cm Radius haben. Eisenteilchen von 100mal kleinerem Radius würden noch immer weit grösser als einzelne Eisenatome sein und einen Eisenstaub darstellen, der bei gleicher spezifischer Wirksamkeit seiner Oberfläche aber bereits in 30mal kleinerer Masse (in Beachtung des Unterschiedes der Dichte von Eisen und *MgO*) dieselbe explosionshemmende Wirkung ergäbe. Es muss also nicht notwendig die Wirksamkeit gegenüber den Radikalen und Atomen bei dem metallischen Staub wesentlich stärker sein als bei dem Magnesiastaub. Die Wirksamkeit des Eisencarbonyls bei anderen Brennstoff-Luftmischungen ist erheblich kleiner. Bei Wasserstoff-Luftmischung erhalten wir mit 100 mm^3 Eisencarbonyl, also mit der 13fachen Menge, erst eine Verschiebung der Explosionsgrenze von 0·4 %. Hier entspricht freilich der grösseren verwendeten Menge des Eisencarbonyls, wenn man die Spaltung von Eisen und Kohlenoxyd als Primärvorgang ansieht, ein Zuwachs an Kohlenoxyd in der Mischung von 2·25 %, der eine bedeutende Änderung

der Zündfähigkeit bewirken mag. Das Eisencarbonyl erweist sich an der oberen Explosionsgrenze stets stärker wirksam für die Änderung des Prozentgehaltes an brennbarem Gas als an der unteren. Wenn sein Einfluss auf die Entstehung feinen Metallstaubes zurückgeführt wird, so muss offenbar durch die selbsttätig damit verbundene Zuführung von Kohlenoxyd zur Brennstoff-Luftmischung an der unteren Explosionsgrenze die Verschiebung der Zusammensetzung, bei welcher diese Zufuhr von Kohlenoxyd nicht berücksichtigt wird, zu klein erscheinen, während an der oberen Grenze das Resultat der Beobachtung grösser sein wird als es bei Beachtung dieser Zusammensetzungsänderung sich darstellen würde. Indessen geht der beobachtete Unterschied über diesen Einfluss hinaus. Schliesslich wird noch darauf hingewiesen werden dürfen, dass die Abnahme, welche die Wirkung des Carbonyls pro Masseneinheit auf die Verschiebung der Grenzzusammensetzung bei zunehmender Menge des Carbonylzusatzes aufweist, qualitativ mit dem Effekt übereinstimmt, den wir bei Vermehrung der Zuführung von Staub zur Verbrennungsluft beobachtet haben und der durch eine rasche Vergröberung der Teilchen in der Wärme hier wie dort gedeutet werden kann.

Zusammenfassung.

Die vorstehende Untersuchung beschäftigt sich mit der Frage nach dem Einfluss von Staub auf die Explosionsgrenzen brennbarer Gemische.

Es wird feinteiliger Staub von Kieselsäure auf mechanische Weise der Luft zugefügt, welche danach zur Herstellung des Knallgases verwendet wird, oder es wird eine kleine Menge von Magnesium in der Verbrennungsluft verbrannt und dann der brennbare Bestandteil beigemischt.

Die untere Explosionsgrenze wird bei Wasserstoff und Kohlenoxyd und insbesondere bei Äthylen verhältnismässig stark zu höheren Brennstoffwerten verschoben. Bei Benzol- und Äther-Luftgemischen war dieselbe Verschiebung andeutungsweise vorhanden, während sie bei Methan-Luftmischungen nicht festgestellt werden konnte.

Die Sicherheit, mit der die Erscheinung festgestellt ist, wird wesentlich durch den Nachweis erhöht, dass die Gegenwart des Staubes nicht nur die prozentige Zusammensetzung der Grenzmischung, sondern auch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Flamme in explosiblen Gemischen verändert, die von der Explosionsgrenze ein wenig

entfernt sind. Die dabei beobachtete Veränderung liegt stets in dem Sinne, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Flamme durch die Gegenwart des mineralischen Staubes vermindert wird.

Als wesentlichstes Resultat erscheint der Zusammenhang, der durch diese Beobachtungen zwischen der hemmenden Wirkung nichtmetallischen Staubes auf die Explosionsfähigkeit von Knallgasen in der Nähe der unteren Explosionsgrenze und der Erschwerung der Knallgasexplosion in heissen Gefässen aus Glas, Quarz und Porzellan durch die Beschickung derselben mit feinteiligem Gefässmaterial bewirkt wird. Beide Erscheinungen verstehen sich gemeinsam dadurch, dass kettentragende Radikale wie H und OH an der Oberläche des feinteiligen Materials adsorbiert und dort zu unwirksamen Molekülen wie H_2 und H_2O vereinigt werden. Der Fortschritt der Explosionsflamme wird durch die Diffusion dieser Radikale in das der Flammenfront vorgelagerte Gebiet des steilen Temperaturgefälles und durch den kettenmässigen Reaktionsablauf erklärt, der von ihnen bei erhöhter Temperatur ausgeht.

Beobachtungen an der oberen Explosionsgrenze sind mit staubhaltiger Luft nicht ausgeführt worden. Wohl aber sind dieselben bei Vergleichsversuchen mit Eisencarbonyl vorgenommen worden, die im Anschluss an die Staubversuche mitgeteilt sind. Das Eisencarbonyl erlaubt viel grössere Verschiebungen der unteren Explosionsgrenze zu erreichen als der Staub von Kieselsäure und Magnesia und seine Wirkung auf die obere Explosionsgrenze übertrifft die Wirkung auf die untere Explosionsgrenze noch erheblich. Ob die Wirkung spezifisch von der des mineralischen Staubes verschieden ist, bleibt aber offen, weil möglicherweise vor der fortschreitenden Flammenfront in eisencarbonylhaltigem Knallgas vorübergehend durch Zerfall des Eisencarbonyls ein Metallstaub entsteht, der sehr viel feiner ist als der dem Knallgas beigemengte Kieselsäure- oder Magnesiastaub.

Diese Untersuchung ist unter Leitung von Herrn Geheimrat Haber entstanden, dem ich auch hier besten Dank sage.

Lebenslauf.

Ich, Harold Warris Thompson, bin am 15. Februar 1908 in Wombwell, Yorks, England, geboren. Nachdem ich einige Jahre Privatunterricht erhalten hatte studierte ich an der King Edward VII School, Sheffield, wo ich mich in den Jahren 1922—25 besonders der Mathematik, Physik, Chemie und der deutschen Sprache widmete. Im Dezember 1924 bin ich zu einem Open Scholarship an dem Trinity College, Oxford, mit Chemie als Hauptfach erwählt worden und wurde im Sommer 1925 an der Universität Oxford immatrikuliert. Im Sommer 1928 habe ich den Crad "Bachelor of Arts" (mit Auszeichnung) bestanden. Im folgenden Jahre habe ich unter der Leitung von Herrn C. N. Hinshelwood, M. A., F. R. S., Untersuchungen über "The Kinetics of certain Exothermic Gaseous Processes" gemacht, für die ich den Grad "Bachelor of Science" erwarb. Im Juni 1929 bin ich zu einem Fellowship an dem St. Johns College, Oxford, erwählt worden und wurde auf ein Jahr nach Deutschland beurlaubt, um meine Kenntnisse in der Chemie und Physik zu erweitern. Seit September 1929 bin ich im Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem, wo ich die Untersuchungen, die in der Dissertation mitgeteilt sind, ausgeführt habe.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.